

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2021

Jätevesimääritykset I

Riitta Koivikko, Päivi Grönroos, Mirja Leivuori,
Teemu Näykki, Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja
Markku Ilmakunnas

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2021

Jätevesimääritykset I

Riitta Koivikko, Päivi Grönroos, Mirja Leivuori,
Teemu Näykki, Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja
Markku Ilmakunnas





Suomen ympäristökeskuksen raportteja 35 | 2021

Suomen ympäristökeskus

Laboratoriokeskus

Kirjoittajat: Riitta Koivikko, Päivi Grönroos, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Mika Sarkkinen,
Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)

Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0295 251 000, syke.fi

Taitto: Markku Ilmakunnas

Kannen kuva: Adobe Stock

Julkaisu on saatavana veloitusetta internetistä: www.syke.fi/julkaisut | helda.helsinki.fi/syke

ISBN 978-952-11-5419-5 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

Julkaisuvuosi: 2021

Tiivistelmä

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2021

Proftest SYKE järjesti maalis-huhtikuussa 2021 pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille. Pätevyyskokeessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Ca, K, Mg, Na, kiintoaine (SS) ja TOC synteettisestä näytteestä ja jätevesistä. Lisäksi testattiin BOD₇-, COD_{Mn}- ja kiintoainemääritykset luonnonvedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 53 laboratoriota. Testisuureiden vertailuarvoina käytettiin joko laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa, keskiarvoa tai mediaania. Osallistujien pätevyyden arviointi tehtiin z-arvojen avulla. Koko tulosaineistossa oli 91 % hyväksyttävää tuloksia, kun tulosten sallittiin vaihdella 10–25 % vertailuarvosta. Kiitos pätevyyskokeen osallistujille!

Asiasanat: vesianalyysi, jätevesi, luonnonvesi, BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Ca, K, Mg, Na, kiintoaine, TOC, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus

Abstract

Interlaboratory Proficiency Test 03/2021

In March-April 2021, Proftest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Ca, K, Mg, Na, suspended solids, and TOC in waste waters. Additionally, a natural water sample for BOD₇, COD_{Mn}, and suspended solids determinations was provided. In total, there were 53 participants in the PT. Either the calculated concentration or the robust mean, the mean or the median of the reported results was used as the assigned values for the measurands. The overall performance of the participants was evaluated by using z scores. In this PT 91 % of the results were satisfactory when total deviation of 10–25 % was accepted from the assigned value. Warm thanks to all participants in this proficiency test!

Keywords: water analysis, waste water, natural water, BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Ca, K, Mg, Na, suspended solids, TOC, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparison

Sammandrag

Provningsjämförelse 03/2021

Under mars-april 2021 genomförde Proftest SYKE en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Ca, K, Mg, Na, suspenderat material och TOC i avloppsvatten. För BOD₇, COD_{Mn} och suspenderat materialbestämningen fanns också naturvatten. Denna jämförelse hade totalt 53 deltagarna. Som referensvärde av analytens koncentration användes antingen det teoretiska värdet eller robust medelvärde, medelvärde eller median av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I denna jämförelse var 91 % av resultaten acceptabla. Resultatet var acceptabelt, om det devierade mindre än 10–25 % från referensvärdet. Ett varmt tack till alla deltagarna i testet!

Nyckelord: vattenanalyser, avloppsvatten, naturvatten, BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Ca, K, Mg, Na, suspenderat material, TOC, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier

Sisällys

1 Johdanto	7
2 Toteutus	7
2.1 Vastuutahot	7
2.2 Osallistujat	8
2.3 Näytteet ja niiden toimitus	8
2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys	8
2.5 Palaute pätevyyskokeesta	9
2.6 Tulosten käsittely	9
2.6.1 Tulosaineiston esitestaus	9
2.6.2 Vertailuarvot	9
2.6.3 Pätevyyden arviointimenettely	10
3 Tulokset ja niiden arviointi.....	10
3.1 Tulokset	10
3.2 Analyysimenetelmät	12
3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	14
4 Pätevyyden arviointi.....	15
5 Yhteenveto.....	17
6 Summary	18
Lähteet.....	19
Liite 1. Pätevyyskokeen osallistujat	20
Liite 2. Näytteiden valmistus	22
Liite 3. Näytteiden homogeenisuuden testaus	24
Liite 4. Näytteiden säilyvyyden testaus	25
Liite 5. Palaute pätevyyskokeesta.....	26
Liite 6. Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet	28
Liite 7. Pätevyyden arvioinnissa käytettyjä termejä ja käsitteitä	29
Liite 8. Osallistujakohtaiset tulokset	31
Liite 9. Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	46
Liite 10. Yhteenveto z-arvoista	56
Liite 11. z-arvot suuruusjärjestyksessä	59
Liite 12. Määritysmenetelmien mukaan ryhmitelty tulokset.....	69
Liite 13. Merkitsevät erot menetelmien välillä	79
Liite 14. Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista	81

1 Johdanto

Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille maaliskuussa 2021 (WW 03/2021). Pätevyyskokeessa testattiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Ca, K, Mg, Na, kiintoaine (SS) ja TOC synteettisestä näytteestä ja viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteistä. Lisäksi testattiin BOD₇-, COD_{Mn}- ja kiintoainemääritykset luonnonvedestä. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla laboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus SYKE toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättyä ympäristöalan vertailulaboratoriona Suomessa. Yksi tärkeimmistä vertailulaboratorion tarjoamista palveluista on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. Proftest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Tämä pätevyyskoe toteutettiin vertailumittaustoiminnan akkreditoidulla pätevyysalueella ja sen järjestämisessä noudatettiin standardia SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] sekä sovellettiin standardia ISO 13528 [2] ja IUPACin teknistä raporttia [3].

2 Toteutus

2.1 Vastuutahot

Järjestäjä

Proftest SYKE, Suomen ympäristökeskus, Laboratoriokeskus
Mustialankatu 3, 00790 Helsinki
puhelin: 0295 251 000, sähköposti: proftest@syke.fi

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Riitta Koivikko	koordinaattori
Päivi Grönroos	koordinaattorin sijainen
Mirja Leivuori	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Ritva Väisänen	tekninen toteutus

Analytiikan asiantuntija

Teemu Näykki	BOD ₇ , COD _{Cr} , COD _{Mn}
Mika Sarkkinen	kiintoaine, TOC
Timo Sara-Aho	Ca, K, Mg, Na

Asiantuntijalaboratorio SYKE, Helsingin ja Oulun toimipaikat (T003, www.finas.fi)

Alihankinta BOD₇-, COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-määritykset
KVVY Tutkimus Oy (T064, www.finas.fi)

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeessa oli yhteensä 53 osallistujaa, joista 52 kotimaasta ja 1 ulkomailta (Liite 1). Osallistujista 43 % käytti ainakin joissakin määrittelyissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Osallistujista 51 %:lla on standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja 42 %:lla ISO 9000-sarjan standardiin perustuva laatuvarmistusjärjestelmä. Asiantuntijalaboratorion kiertokäytännöt tässä pätevyyskokeessa olivat 5 (SYKE, Oulu) ja 19 (SYKE, Helsinki).

2.3 Näytteet ja niiden toimitus

Pätevyyskokeessa käytettyjen BOD₇, COD_{Mn}, COD_{Cr} ja TOC näyteastioiden puhtaus varmistettiin etukäteen. Näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä ja kolmen vuorokauden kuluttua vedestä otettiin näytteet määrittelyyn. Astioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä TOC tai COD_{Mn}. Tulosten perusteella näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Pätevyyskokeen osallistujille toimitettiin synteettinen näyte, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäyte. Lisäksi BOD₇-, COD_{Mn}- ja kiintoainemäärittelyille toimitettiin jokivesinäyte. Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettävää yhdistettä ionittomaan veteen. Näytteiden valmistuksessa käytetyt Ca-, K-, Mg-, Na- ja TOC-perusliuokset olivat NIST-jäljitettäviä (Supelco Certipur) vertailuaineita. Viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteisiin lisättiin tarvittaessa testattavaa yhdistettä. BOD₇-näytettä varten osallistujille lähetettiin BOD₇-lisäysliuos ja litra näytevettä. Osallistuja valmisti lopullisen BOD₇-näytteen annettujen ohjeiden mukaisesti lisäämällä tunnetun määrän lisäysliuosta litraan lähetettyä näytevettä. Näytteiden valmistus on esitetty tarkemmin liitteessä 2.

Näytteet toimitettiin ulkomaiselle osallistujalle 9.3.2021 ja kotimaisille osallistujille pääsääntöisesti 16.3.2021. Näytteet olivat pääsääntöisesti perillä osallistujilla 17.3.2021. Neljä osallistujaa sai näytteet 18.3.2021.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD ₇ , COD _{Mn} , kiintoaine (SS)	18.3.2021
COD _{Cr}	19.3.2021 mennessä
Ca, K, Mg, Na, TOC	6.4.2021 mennessä

Osallistujat raportoivat tuloksensa pääsääntöisesti annetun aikataulun mukaisesti 9.4.2021 mennessä. Alustava tulospöytäkirja toimitettiin osallistujille ProftestWEBin kautta sekä sähköpostitse 16.4.2021.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Näytteiden homogeenisuus testattiin BOD₇-, COD_{Cr}-, COD_{Mn}-, Na-, kiintoaine- ja TOC-määrittelyjen avulla. Testin mukaan näytteet täyttivät pääosin homogeenisuudelle asetetut kriteerit (Liite 3).

COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-määrittelyjen näytteiden säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 20 °C). Eri lämpötiloissa säilytetyistä näytteistä mitattiin testisuureiden pitoisuudet ja tuloksia verrattiin keskenään. Säilyvyystestin perusteella näytteet olivat säilyviä (Liite 4). Lisäksi kirjallisuuden ja aikaisemman kokemuksen perusteella muiden testisuureiden tiedetään olevan säilyviä annetun analysointiajan puitteissa.

2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Osallistujilta saadut palautteet on koottu liitteeseen 5. Pätevyyskokeesta saatu palaute koski muun muassa näytteiden toimitusta, tuloslomaketta sekä virheellisesti raportoituja tuloksia (Liite 5). Kaikki saatu palaute on arvokasta ja sitä hyödynnetään toimintaa kehitettäessä.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Tulosaineiston esitestaus

Aineiston normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov -testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Grubbs- tai Hampel-testillä ennen keskiarvon laskemista. Laskennassa tulosaineistosta hylättiin tulokset, jotka poikkesivat robustista keskiarvosta enemmän kuin $5 \times s_{\text{rob}}$ tai yli 50 %. Jos tulokset olivat pienempiä kuin määritysraja, niitä ei otettu mukaan käsittelyyn.

Osallistujien tuli raportoida COD_{Cr}-määrityksistä rinnakkaistulokset. Yksittäisen osallistujan rinnakkais- tulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien osallistujien rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Testi tunnistaa harha-arvoina rinnakkaistulokset, joiden erotus poikkeaa merkittävästi muiden rinnakkaistulosten erotuksesta (Liite 5). Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä.

Lisätietoa tilastollisesta käsittelystä on saatavilla Proftest SYKEN asiakasohjeessa [4].

2.6.2 Vertailuarvot

Metrologisesti jäljitettävää (NIST jäljitettävä) laskennallista arvoa käytettiin vertailuarvona synteettisen näytteen TOC määrittämiselle. Muille testisuureille ja näytteille käytettiin vertailuarvona pääosin osallistujien tuloksista laskettua robustia keskiarvoa. Kun osallistujatulosten lukumäärä oli alhainen ($n_{\text{stat}} < 12$), vertailuarvona käytettiin keskiarvoa (A1N: Ca; N2B: BOD₇; P3N: Ca, Mg; P3T: TOC) tai mediaania (P3N: K; V4N: Ca, Mg). Luonnonveden kiintoainemäärittämisessä (N2K: SS) vertailuarvona käytettiin Whatman GF/C-suodattimella ja 0,4 µm:n polykarbonaattikalvosuodattimella (Whatman Nuclepore) määritettyjen osallistujatulosten keskiarvoa. Osallistujatulosten robusti keskiarvo ja keskiarvo eivät ole metrologisesti jäljitettäviä vertailuarvoja. Kun metrologisesti jäljitettäviä vertailuarvoja ei ollut käytettävissä, vertailuarvoiksi valittiin parhaat käytettävissä olevat arvot. Vertailuarvon luotettavuus testattiin tilastollisesti [2, 3]. Väärin raportoituja tuloksia (kuten selvät yksikkövirheet tai ristiin ilmoitetut tulokset) käsiteltiin harha-arvoina eivätkä ne olleet mukana vertailuarvojen laskennassa. **Vertailuarvoja ei ole muutettu alustavan tulosraportin toimittamisen jälkeen.**

Vertailuarvon laajennettu epävarmuus ($U_{\text{pt}}, k=2$) arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Synteettiselle näytteelle A1T suurin epävarmuuden lähde oli lähtökemikaalin pohjapitoisuuden epävarmuus. Kun vertailuarvona käytettiin osallistujatulosten robustia keskiarvoa, niiden keskiarvoa tai mediaania, vertailuarvon epävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan tai keskihajonnan avulla [2, 4]. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu epävarmuus (95 %:n luottamusväli) oli 1,2 %. Osallistujatulosten robustin keskiarvon, keskiarvon tai mediaanin avulla laskettujen vertailuarvojen laajennettu epävarmuus oli 1,4–7,7 % (Liite 6). Luonnonveden kiintoainemäärittämisessä (N2K: SS) arvioitiin Whatman GF/C-suodattimella ja 0,4 µm:n polykarbonaattikalvosuodattimella (Whatman Nuclepore) saatujen tulosten keskihajonnan avulla ja se oli 2,4 %. Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot ja niiden määrittämistapa, laajennetut epävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus.

2.6.3 Pätevyyden arviointimenettely

Tämän pätevyyskokeen tulokset arvioitiin z-arvoilla.

Tavoitehajontaa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän testisuureen pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon epävarmuus sekä osallistujien menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa. Arvioitaessa tuloksia z-arvoilla tavoitehajonnaksi ($2 \times s_{pt}$, 95%:n luottamusvälillä) asetettiin 10–25 % näytteen ja testisuureen mukaan. **Tulosten arviointia ei ole muutettu alustavan tulosraportin toimittamisen jälkeen.**

Kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa, keskiarvoa tai mediaania, sen luotettavuutta arvioitiin kriteerillä $u_{pt} / s_{pt} \leq 0,3$; kriteerissä u_{pt} on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_{pt} on tavoitehajonta [2, 3]. Tämä kriteeri täyttyi pääsääntöisesti, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina.

Arvioinnissa käytettävän tavoitehajonnan luotettavuutta ja samalla z-arvon luotettavuutta arvioitiin vertaamalla tulosaineiston robustin keskihajonnan (s_{rob}) tai keskihajonnan (s) ja asetetun tavoitehajonnan (s_{pt}) suhdetta, jonka tulisi olla pienempi tai yhtä suuri kuin 1,2 [3]. Tämä yhtenevyyskriteeri täyttyi kaikkien määrityksien osalta.

Vertailuarvon luotettavuuskriteeri ei täytynyt seuraavan testisuureen osalta, mikä heikentää näiden tulosten arvioinnin luotettavuutta:

Näyte	Testisuure
V4C	COD _{Mn}

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulokset

Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1. Raportin tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Osallistujakohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Osallistujatulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9 ja yhteenveto z-arvoista liitteessä 10. Liitteessä 11 z-arvot on esitetty suurusjärjestyksessä. COD_{Cr}-määrityksistä pyydettiin rinnakkaistulokset, ja yhteenveto niiden ANOVA-käsittelystä on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen WW 03/2021 tuloksista.

Table 1. Summary of the results in the proficiency test WW 03/2021.

Testisuure	Näyte	Yksikkö	Vertailuarvo	Keskiarvo	Rob. ka	Mediaani	S _{rob}	S _{rob} %	2 x S _{pt} %	n _{all}	Hyv. z %
BOD ₇	A1B	mg/l	112	111	112	114	9	8.4	20	25	92
	N2B	mg/l	6.18	6.18	6.21	6.40	0.59	9.5	20	12	92
	P3B	mg/l	8.89	8.85	8.89	9.01	0.81	9.2	25	21	95
	V4B	mg/l	9.96	9.93	9.96	10.00	0.76	7.7	20	16	94
Ca	A1N	mg/l	11.9	11.9	11.9	11.8	0.4	3.6	10	12	92
	P3N	mg/l	44.3	44.3	44.4	44.8	1.6	3.5	10	11	82
	V4N	mg/l	35.3	35.0	35.1	35.3	1.2	3.4	10	12	83
COD _{Cr}	A1CR	mg/l	110	109	110	110	4	3.4	15	36	94
	P3C	mg/l	157	158	157	157	10	6.5	15	31	97
	V4C	mg/l	59.6	59.4	59.6	59.6	3.7	6.2	15	24	100
COD _{Mn}	A1CM	mg/l	6.73	6.73	6.73	6.62	0.43	6.5	15	18	94
	N2C	mg/l	7.82	7.82	7.82	7.65	0.57	7.2	15	15	87
	V4C	mg/l	7.29	7.29	7.29	7.31	0.87	11.9	20	17	94
K	A1N	mg/l	11.0	11.0	11.0	10.9	0.5	4.5	10	13	100
	P3N	mg/l	20.0	20.0	20.0	20.0	1.1	5.5	10	12	83
	V4N	mg/l	20.7	20.7	20.7	20.8	0.8	3.7	10	13	92
Mg	A1N	mg/l	11.7	11.7	11.7	11.7	0.4	3.9	10	12	100
	P3N	mg/l	7.74	7.74	7.71	7.69	0.22	2.8	10	12	75
	V4N	mg/l	7.35	7.41	7.42	7.35	0.30	4.0	10	12	83
Na	A1N	mg/l	11.6	11.6	11.6	11.7	0.5	4.3	10	16	88
	P3N	mg/l	398	398	398	396	18	4.5	10	18	94
	V4N	mg/l	44.2	44.0	44.2	43.5	1.7	3.9	10	13	85
SS	A1K	mg/l	5.13	5.12	5.13	5.20	0.65	12.6	25	40	83
	P3K	mg/l	38.1	38.1	38.1	38.0	2.8	7.4	20	35	97
	V4K	mg/l	3.10	3.04	3.10	3.00	0.32	10.5	25	30	79
SS	N2K	mg/l	6.91	6.62	6.57	6.80	0.74	11.3	25	21	76
TOC	A1T	mg/l	8.91	8.95	8.96	8.99	0.20	2.3	10	15	100
	P3T	mg/l	62.2	62.2	62.2	60.1	8.1	13.1	20	12	92
	V4T	mg/l	6.26	6.23	6.26	6.28	0.27	4.3	15	14	93

Testisuure: *Measurand*, Näyte: *Sample*, Yksikkö: *Unit*, Vertailuarvo: *Assigned value*, Keskiarvo: *Mean*, Rob. ka: Robusti keskiarvo, *The robust mean*, S_{rob}: Robusti keskihajonta, *The robust standard deviation*, 2 x S_{pt} %: Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta, 95%:n luottamustasolla, *The standard deviation for proficiency assessment at the 95 % confidence level*, n_{all}: Osallistujien kokonaismäärä, *The total number of the participants*, Hyv. z %: Niiden tulosten osuus (%), joissa |z| ≤ 2, *The results (%)*, where |z| ≤ 2.

Tulosten robustit keskihajonnat olivat pääosin ≤ 10 %. Näytteen V4C COD_{Mn}-, näytteen P3T TOC- ja kiintoainemääritysten robustit keskihajonnat olivat suurempia, kuitenkin korkeintaan 13,1 % (Taulukko 1). Robustit keskihajonnat olivat tässä pätevyyskokeessa pääosin samalla tasolla kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa [5]. Kevytmetallien Ca, K ja Mg osalta edellinen vastaava pätevyyskoe oli vuonna 2018 ja robustit keskihajonnat olivat nyt pääosin samalla tasolla kuin aiemmin [6].

COD_{Cr}-määrittämisestä pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset ja yhteenveto rinnakkaistulosten ANOVA-käsittelystä on esitetty taulukossa 2. Tulosten hajonta laboratorioden sisällä (s_w) kuvaa määrittämis- ja yhdistämisen toistettavuutta ja yhdessä osallistujien välisen keskihajonnan (s_b) kanssa ne kuvaavat määrittämis- ja yhdistämisen toistettavuutta (s_t). Robusteja menetelmiä käytettäessä osallistujien välisen hajonnan ja laboratorioden sisäisen hajonnan suhteen s_b/s_w tulisi olla 2–3, jos tulosaineisto on yhtenäinen eikä eri analyysimenetelmillä ole vaikutusta tuloksiin. COD_{Cr}-määrittämisessä tämä kriteeri täyttyi näytteiden A1CR ja V4C kohdalla (Taulukko 2).

Taulukko 2. Yhteenvedo rinnakkaismääritysten tuloksista (ANOVA käsittely).

Table 2. The summary of repeatability based on replicate determinations (ANOVA statistics).

Testisuure	Näyte	Yksikkö	Vertailuarvo	Keskiarvo	S _w	S _b	S _t	S _w %	S _b %	S _t %	S _b /S _w
COD _{Cr}	A1CR	mg/l	110	109	2.85	5.87	6.53	2.6	5.3	5.9	2.1
	P3C	mg/l	157	158	3.29	10.5	11.0	2.1	6.6	6.9	3.2
	V4C	mg/l	59.6	59.4	1.50	3.65	3.94	2.5	6.1	6.6	2.4

s_w – toistettavuus, *repeatability standard error*; s_b – osallistujien välinen keskihajonta, *between participants standard error*; s_t – uusittavuus, *reproducibility standard error*.

3.2 Analyysimenetelmät

Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset on esitetty graafisesti liitteessä 12. Pätevyyskokeen osallistujien eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten välillä havaitut tilastollisesti merkitsevät erot on koottu liitteeseen 13. Analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos yksittäisellä menetelmällä saatuja tuloksia oli vähintään viisi. Menetelmien välistä tilastollista tarkastelua ei tehty 'Muu menetelmä' -tuloksista, sillä tilastollisesti tätä ryhmää käsitellään kokonaisuutena, vaikka siihen sisältyy useita menetelmiä. Pienille tulosjoukoille ja 'Muu menetelmä' -tuloksille tehtiin tapauskohtainen visuaalinen menetelmävertailu.

BOD₇

BOD₇-määrittämisessä käytettiin yleisimmin (näytteestä riippuen 9–21 osallistujaa) eurooppalaista standardimenetelmää SFS-EN 1899-1 (Liite 12). Tässä menetelmässä käytetään ATU-lisäystä, minkä tarkoituksena on eliminoida nitrifikaation (ammoniumin hapettuminen nitraatiksi) vaikutus BOD-tuloksiin. Standardimenetelmää ilman ATU-lisäystä (SFS-EN 1899-2) käytti näytteestä riippuen 3 osallistujaa ja laimennusmenetelmää ATU-lisäyksellä näytteestä riippuen 2 osallistujaa. Kaksi osallistujaa ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää (Oxitop). Visuaalisen tarkastelun perusteella menetelmien välillä ei havaittu merkitseviä eroja.

Ca, K, Mg ja Na

Valtaosa osallistujista (6–7 osallistujaa) käytti määrittäykseen ICP-OES tekniikkaa (Liite 12). Kolme osallistujaa käytti määrittäykseen ICP-MS -tekniikkaa. FAAS-tekniikkaa käytti testisuureesta ja näytteestä riippuen 1–3 osallistujaa, IC-tekniikkaa 1–2 osallistujaa ja 3 osallistujaa käytti Na-määrittäykseen liekki-fotometristä tekniikkaa. Visuaalisen tarkastelun perusteella menetelmien välillä ei havaittu merkitseviä eroja.

COD_{Cr}

Valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 18–25 osallistujaa) käytti COD_{Cr}-määrittämisessä standardin ISO 15705 mukaista spektrofotometristä valmisputkisovellutusta (Liite 12). Standardin ISO 6060 mukaista menetelmää käytti näytteestä riippuen 3–7 osallistujaa. Yksi osallistuja käytti standardiin SFS 3020 perustuvaa menetelmää. Kolme osallistujaa ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää (Hach tai valmisputkimenetelmä). Menetelmien välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja.

COD_{Mn}

COD_{Mn}-määrittäykseen käytettiin yleisesti standardimenetelmää SFS 3036 joko manuaalisesti tai automaattisesti (Liite 12). Yksi osallistuja käytti standardin SFS-EN ISO 8467 automaattista sovellutusta. Standardimenetelmän SFS 3036 manuaalisen ja automaattisen sovelluksen välillä havaittiin tilastollisesti merkitsevä ero synteettisellä näytteellä A1CM. Automaattisella menetelmällä saatiin alhaisempia tuloksia ($6,55 \pm 0,22$ mg/l, keskiarvo \pm keskihajonta) kuin manuaalisella menetelmällä ($6,97 \pm 0,42$ mg/l, Liite 13).

Kiintoaine *Suspended solids, SS*

Näytteiden A1K, P3K ja V4K kiintoainemäärittämiseen valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 18–24 osallistujaa) käytti lasikuitusuodatinta Whatman GF/A. Lasikuitusuodatinta Whatman GF/C puolestaan käytti 2–7 osallistujaa (näytteestä riippuen, liite 12). Nämä molemmat lasikuitusuodattimet ovat standardin SFS-EN 872:2005 mukaisia, tietyille näytteille GF/C (huokoskoko 1,2 µm) saattaa antaa hiukan korkeampia tuloksia kiintoainepitoisuudelle kuin GF/A (huokoskoko 1,6 µm). Näytteestä riippuen 2–4 osallistujaa käytti muuta lasikuitusuodatinta ja 2–4 osallistujaa käytti huokoskoon 12 µm kalvosuodatinta (Liite 12). Yksi osallistuja käytti jotain muuta kalvosuodatinta ja kaksi osallistujaa käytti muuta menetelmää (lasikuitusuodatin, huokoskoko 0,7 µm sekä kalvosuodatin, huokoskoko 8 µm). Visuaalisen tarkastelun perusteella menetelmien välillä ei havaittu merkitseviä eroja.

Luonnonvesinäyte (N2K) kiintoainemäärittämiseen oli mukana ensimmäistä kertaa. Osallistujista 11 teki määrittämisen lasikuitusuodattimella Whatman GF/C ja kaksi 0,4 µm:n polykarbonaattikalvosuodattimella (Whatman Nuclepore). Lisäksi 8 osallistujaa raportoi käyttäneensä muuta menetelmää. Taulukossa 3 osallistujatulokset on järjestetty menetelmittäin suuruusjärjestykseen.

Taulukko 3. Luonnonvesinäytteen N2K kiintoainemäärittämiseen käytetyt menetelmät.

Table 3. *Methods used for suspended solids measurement in natural water sample N2K.*

Osallistuja	Tulos [mg/l]	Määrittämenetelmä
7	6,4	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
49	6,4	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
46	6,76	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
13	6,8	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
34	6,8	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
40	6,9	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
23	7	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
44	7	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
3	7,13	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
15	7,2	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
42	7,24	Lasikuitusuodatin Whatman GF/C (1,2 µm)
5	7,33	Polykarbonaattikalvosuodatin (Whatman Nuclepore 0,4 µm)
24	10,4	Polykarbonaattikalvosuodatin (Whatman Nuclepore 0,4 µm)
43	3,5	Muu menetelmä, Lasikuitusuodatin Whatman GF/A (1,6 µm)
17	3,56	Muu menetelmä, Lasikuitusuodatin Whatman 934-AH™ RTU (1,5 µm)
20	4,6	Muu menetelmä, Lasikuitusuodatin Whatman GF/A (1,6 µm)
11	5,1	Muu menetelmä, Kalvosuodatin (8 µm)
14	5,5	Muu menetelmä, Lasikuitusuodatin Whatman GF/A (1,6 µm)
18	5,88	Muu menetelmä, Lasikuitusuodatin Whatman GF/A (1,6 µm)
52	5,9	Muu menetelmä, Lasikuitusuodatin Whatman GF/A (1,6 µm)
35	7,15	Muu menetelmä, Lasikuitusuodatin

Luonnonvesinäytteessä N2K Muu menetelmä -ryhmään raportoidut tulokset olivat tilastollisesti merkitsevästi pienempiä kuin lasikuitusuodattimella Whatman GF/C määritetyt tulokset (Liite 13). Muu menetelmä -ryhmä sisältää useita menetelmiä, joten menetelmien välistä tilastollista laskentaa ei voitu tehdä. Taulukossa 3 esitetään osallistujilta pyydetty menetelmän lisätiedot, joista nähdään, että suurin osa muuta menetelmää käyttäneistä osallistujista käytti Whatman GF/A lasikuitusuodatinta. Whatman

GF/A-suodattimia käytetään tyypillisesti jätevesille. Koska eri suodattimilla määritetyt tulokset poikkesivat toisistaan, asetettiin vertailuarvo Whatman GF/C-suodattimella ja 0,4 µm:n polykarbonaattikalvosuodattimella (Whatman Nuclepore) määritettyjen tulosten perusteella. Polykarbonaattikalvosuodattimella (Whatman Nuclepore 0,4 µm) määritetyt kiintoainetulokset olivat hieman korkeampia kuin Whatman GF/C-suodattimella määritetyt tulokset.

Asiantuntijalaboratorion raportoitu kierroskohtainen tulos luonnonvesinäytteen N2K kiintoainemääritykselle oli 7,33 mg/l (0,4 µm:n polykarbonaattikalvosuodatin (Whatman Nuclepore)). Tämän lisäksi asiantuntijalaboratoriossa tehtiin kiintoainemääritys Whatman GF/C-suodattimella ja tulos oli 6,38 mg/l. Näytteen N2K asiantuntijalaboratoriossa määritetty sameustulos oli 8,71 FNU.

TOC

Suurin osa osallistujista (näytteestä riippuen 8–10 osallistujaa) määrittä TOC:n käyttäen NPOC-menetelmää (Liite 12). NPOC-menetelmässä TOC-pitoisuus saadaan poistamalla epäorgaaninen hiili ennen kokonaishiilen (TC) määrittystä. Näytteestä riippuen 3–4 osallistujaa määrittä kokonaishiilen (TC) ja epäorgaanisen hiilen (TIC) määrän ja laski TOC pitoisuuden kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen erotuksena. Yksi osallistuja ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää. Visuaalisen tarkastelun perusteella menetelmien välillä ei havaittu merkitseviä eroja.

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Osallistujia pyydettiin ilmoittamaan tulostensa laajennetut mittausepävarmuudet ($k=2$) prosentteina (Taulukko 4, Liite 9). Osallistujista 41 (77 %) raportoi mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Mittausepävarmuuden raportoineiden osuus on hieman kasvanut verrattuna edelliseen vastaavaan pätevyyskokeeseen [5]. SYKE on julkaissut ohjeen Laatusuosukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle [7]. Julkaisusta on otettu taulukkoon 4 vertailukohteeksi jätevesistä mitattavien testisuureiden mittausepävarmuussuosukset (sekä suositukset luonnonvesille BOD₇, COD_{Mn} ja kiintoaineen osalta). Raportoidut mittausepävarmuudet olivat monilla osallistujilla samaa suuruusluokkaa kuin suositukset. Aikaisempaan vastaavaan pätevyyskokeeseen verrattuna mittausepävarmuuksien vaihteluvälit osallistujien välillä olivat samalla tasolla [5].

Osallistujat käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin sisäisiä laadunohjaustuloksia (synteettinen näyte ja/tai rutiininäytteiden rinnakkaistulokset, Liite 14). Muita käytettyjä menettelyjä olivat sisäisen laadunohjauksen ja pätevyyskoetulosten hyödyntäminen sekä menetelmävalidoinnin avulla tehty arvio. Yksitoista osallistujaa oli hyödyntänyt mittausepävarmuuden arvioinnissa MUKit-mittausepävarmuusohjelmaa, joka on vapaasti saatavilla SYKEN kalibroitilaboratorion kotisivulta: www.syke.fi/envical [8, 9]. Kaikki kotimaiset osallistujat ilmoittivat mittausepävarmuuden akkreditoiduilla menetelmillä määritetyille tuloksilleen.

Mittausepävarmuuden arviointimenettely ei visuaalisen arvioinnin perusteella vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (Liite 14). Tuloksista voi päätellä, että osallistujat tulkitsevat eri tavalla mittausepävarmuuden laskenta- ja arviointiohjeita. Osallistujien ilmoittamissa laajennetuissa mittausepävarmuuksissa on jopa kymmenkertainen ero (Taulukko 4). Optimaalisella mittausalueella laajennettu mittausepävarmuus ($k=2$) on tyypillisesti 10–30 %. Lähellä menetelmän määrittäysrajaa suhteellinen mittausepävarmuus on tätä suurempi. Alle viiden prosentin mittausepävarmuuden raportoineiden osallistujien olisi syytä tarkastella mittausepävarmuuden realistisuutta. Mittausepävarmuuden ilmoittamistarkkuus tulee myös suhteuttaa tulosten ilmoittamisen tarkkuuteen.

Taulukko 4. Osallistujien raportointien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluvälit prosentteina sekä laatuksiteereitä jäte- ja luonnonvesille [7].

Table 4. The ranges of the reported expanded uncertainties by participants as percent and quality criterion for waste waters published by the Finnish Environment Institute [7].

Määrittäminen Measurand	Massa- ja paperi-teollisuuden jätevesi Pulp and paper industrial waste water	Viemärlaitoksen jätevesi Municipal waste water	Jokivesi River water	Suositus [7] (pitoisuusalue) Recommendation [7] (Concentration range)
BOD ₇	8 – 38 %	15 – 38 %	15 – 38 %	±20 % (>5 mg/l) ±20 % (>3 mg/l) ¹⁾
Ca	4 – 15 %	4 – 25 %	–	–
COD _{Cr}	2.22 – 20 %	2.22 – 30 %	–	±10 mg/l (30-50 mg/l) ±20 % (>50 mg/l)
COD _{Mn}	–	10 – 25 %	10 – 25 %	±20 % (>5 mg/l) ±10 % (>4 mg/l) ¹⁾
K	4 – 23 %	4 – 23 %	–	–
Mg	2.8 – 12 %	5 – 30 %	–	–
Na	4 – 15 %	4 – 25 %	–	–
Kiintoaine (SS) <i>Suspended solids</i>	3 – 33 %	3 – 33 %	7.58 – 33 %	±20 % (>3 mg/l) ±20 % (>3 mg/l) ¹⁾
TOC	7 – 20 %	10 – 21 %	–	±20 % (>5 mg/l)

¹⁾ Suositukset luonnonvesille taulukossa kursivoituina. Recommendation for natural water in italics.

4 Pätevyyden arviointi

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

Kriteeri / Criterion	Arviointi / Performance
$ z \leq 2$	Hyväksyttävä / Satisfactory
$2 < z < 3$	Kyseenalainen / Questionable
$ z \geq 3$	Ei-hyväksyttävä / Unsatisfactory

Osallistujien pätevyyden arviointi osallistujakohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Yhteenveto pätevyysko-
keesta ja vertailu edelliseen vastaavaan pätevyyskokeeseen esitetään taulukossa 5. Pätevyysko-
keessa oli yhteensä 53 osallistujaa. Koko tulosaineistossa oli z-arvoilla arvioituna 91 % hyväksyttäviä tuloksia,
kun tulosten sallittiin vaihdella 10–25 % vertailuarvosta (Liite 10).

Taulukko 5. Yhteenveto pätevyyden arvioinnista pätevyyskokeessa WW 03/2021.

Table 5. Summary of the performance evaluation in the proficiency test WW 03/2021.

Testisuure Measurand	$2 \times s_{pt}\%$	Hyväksyttäviä tuloksia, % Satisfactory re- sults, %	Huomioita Remarks
BOD ₇	20 – 25	93	Hyvä menestyminen. Edellisessä vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 88 % kun tulosten sallittiin vaihdella 20 – 30 % vertailuarvosta [5].
Ca	10	86	Edellisessä vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 88 % [6].
COD _{Cr}	15	97	Erinomainen menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 89 % [5].
COD _{Mn}	15 – 20	92	Hyvä menestyminen. Testisuureen arviointi jäi epävarmaksi näytteellä V4C, sillä kriteeri vertailuarvon luotettavuudelle ei täytynyt. Näytteellä A1CM havaittiin tilastollisesti merkitsevä ero standardimenetelmän manuaalisen ja automaattisen sovelluksen välillä. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 88 % kun tulosten sallittiin vaihdella 15 % vertailuarvosta [5].
K	10	92	Hyvä menestyminen. Edellisessä vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 94 % [6].
Mg	10	86	Edellisessä vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 87 % [6].
Na	10	89	Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 96 % [5].
Kiintoaine (SS) Suspended solids	20 – 25	84	Kiintoainemääritykseen tarjottiin ensimmäisen kerran luonnonvesinäyte ja tuloksista 76 % oli hyväksyttäviä. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 94 % kun tulosten sallittiin vaihdella 20 % vertailuarvosta [5].
TOC	10 – 20	95	Erinomainen menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 92 % [5].

Vuoden 2020 vastaavassa pätevyyskokeessa (WW 03/2020) oli pääosin samat testisuureet kuin tässä pätevyyskokeessa ja silloinkin tuloksista oli z-arvoilla arvioituna hyväksyttäviä 91 % [5]. Kevytmetallien Ca, K ja Mg osalta edellinen vastaava vertailu oli vuonna 2018 (WW 04/2018) [6]. Kiintoainemääritykseen tarjottiin nyt ensimmäisen kerran luonnonvesinäyte ja osallistujista 21 raportoi kyseiselle näytteelle tuloksen. Raportoiduista luonnonvesinäytteen kiintoainetuloksista 76 % oli hyväksyttäviä. Osallistujista 43 % ilmoitti tuloksensa akkreditoituna ainakin joidenkin määritysten osalta. Heidän tuloksistaan hyväksyttäviä oli 96 %. Eniten hyväksyttäviä tuloksia (97 %) oli COD_{Cr}-määrityksessä ja vähiten (84 %) kiintoainemäärityksessä (Taulukko 5).

5 Yhteenveto

Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille maaliskuussa 2021 (WW 03/2021). Pätevyyskokeessa testattiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Ca, K, Mg, Na, kiintoaine (SS) ja TOC synteettisestä näytteestä ja jätevedestä. Lisäksi testattiin BOD₇-, COD_{Mn}- ja kiintoainemääritykset luonnonvedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 53 laboratoriota.

Menetelmien välisessä vertailussa todettiin tilastollisesti merkitsevä ero synteettisen näytteen COD_{Mn}-määrityksessä standardimenetelmän manuaalisen ja automaattisen sovelluksen välillä.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta (synteettinen näyte, NIST jäljitettävä) tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa, keskiarvoa tai mediaania. Kiintoainemääritykseen tarjottiin ensimmäisen kerran luonnonvesinäyte ja vertailuarvoksi asetettiin Whatman GF/C-suodattimella ja 0,4 µm:n polykarbonaattikalvosuodattimella (Whatman Nuclepore) määritettyjen osallistujatulosten keskiarvo. Osallistujien pätevyyden arviointi tehtiin z-arvojen avulla. Koko tulosaineistossa oli 91 % hyväksyttäviä tuloksia, kun tulosten sallittiin vaihdella 10–25 % vertailuarvosta. Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä, z-arvoilla arvioituja tuloksia oli saman verran.

6 Summary

In March-April 2021 Profest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Ca, K, Mg, Na, suspended solids, and TOC in waste waters (WW 03/2021). Additionally, a natural water sample for BOD₇, COD_{Mn}, and suspended solids determinations was provided. In total, 53 laboratories participated in this PT (Appendix 1).

Profest SYKE is accredited proficiency testing provider (PT01, FINAS Finnish Accreditation Service, www.finas.fi/sites/en). This PT is included in the accreditation scope and was carried out in accordance with the international standard EN ISO/IEC 17043 [1] and applying ISO 13528 [2] and IUPAC Technical report [3].

The samples in this PT were synthetic sample and municipal waste water as well as pulp and paper industry waste water samples and river water sample (only for determination of BOD₇, COD_{Mn}, and suspended solids). The preparation of the water samples is presented in Appendix 2. The homogeneity of the samples was tested and the samples were regarded to be homogenous (Appendix 3). Further, also the stability of the samples was tested and according to the test the samples were stable during the transport (Appendix 4). Feedback from participants dealt e.g. with the concentration and the volume of the samples (Appendix 5).

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel or Grubbs test. Either the calculated concentration or the robust mean, the mean or the median value of the reported results was used as the assigned value for the measurands (Appendix 6). Natural water sample for suspended solids determination was provided for the first time. There, the mean of the reported results determined with Whatman GF/C filter or 0.4 µm polycarbonate membrane filter (Whatman Nuclepore) was set as the assigned value. The expanded uncertainty of the assigned value was calculated and it was 1.2 % for the calculated values and 1.4–7.7 % for the other assigned values (Appendix 6).

The summary of the results is presented in Table 1. The terms used in the result tables are shown in Appendix 7. The performance of the participants was evaluated by using z scores. The results of the participants are presented in Appendix 8 and the z scores in ascending order in Appendix 11. In the result tables the expert laboratory (SYKE, Oulu and Helsinki) has the codes 5 and 19.

The results grouped according to the analytical methods are shown in Appendix 12. The statistically significant differences between the methods of analysis are presented in Appendix 13, e.g. the manual application of the standard method for COD_{Mn} determination gave significantly higher results for the synthetic sample as the automatic application.

In this PT 91 % of the results were satisfactory when the deviation of 10–25 % was accepted from the assigned value at the 95 % confidence level. The performance of the participants was at the same level as in the previous similar PT, WW 03/2020 [5].

In this PT 77 % of the participants reported their measurement uncertainties at least for some measurements. There were differences between the reported uncertainties, which seemed not to depend on the estimation method of uncertainties (Table 4, Appendix 14).

Lähteet

1. SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
2. ISO 13528, 2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196, www.iupac.org.
4. Profest SYKE Asiakasohje: www.syke.fi/proftest → Käynnissä olevat pätevyyskokeet
<https://www.syke.fi/download/noname/%7B6D1B07E4-A57A-43FA-BAD1-3F12FE908CE0%7D/34499>.
5. Koivikko, R., Leivuori, M., Näykki, T., Sara-Aho, T., Sarkkinen, M., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M. (2020) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2020. BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 23/2020. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/316925>.
6. Koivikko, R., Leivuori, M., Näykki, T., Sarkkinen, M., Sara-Aho, T., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M. (2018) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 04/2018. BOD₇, Ca, COD_{Cr}, COD_{Mn}, K, kiintoaine, Mg, Na ja TOC jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2018. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/236248>.
7. Näykki, T. ja Väisänen, T. (toim.) 2016. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: Vesistä tehtävien analyyttien määrittämisrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. 2. uudistettu painos. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2016. 57 s.
<http://hdl.handle.net/10138/163532>.
8. Näykki, T., Virtanen, A. and Leito, I., 2012. Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation. Accred. Qual. Assur. 17: 603-612. *MUkit website*: www.syke.fi/envi-cal.
9. Magnusson B., Näykki T., Hovind H., Krysell M., Sahlin E., 2017. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest Report TR 537 (ed. 4).
(<http://www.nordtest.info>)

Liite I. Pätevyyskokeen osallistujat*Participants in the proficiency test*

Maa / Country	Osallistuja / Participant
Suomi / Finland	<p>Borealis Polymers Oy, Laboratoriopalvelut</p> <p>Eurofins Ahma Oy Seinäjoki</p> <p>Eurofins Ahma Oy, Oulu</p> <p>Eurofins Ahma Oy, Rovaniemi</p> <p>Eurofins Environment Testing Finland Oy, Lahti</p> <p>Eurofins Nab Labs Oy, Rauma</p> <p>Eurofins Raisio Food & Agro</p> <p>Fortum Waste Solutions Oy, Riihimäki</p> <p>Hortilab Ab Oy</p> <p>Hyvinkään Vesi / Kaltevan jätevedenpuhdistamo, laboratorio</p> <p>Jujo Thermal Oy, Kauttua</p> <p>Kotkamills Oy</p> <p>KVVY Tutkimus Oy, Tampere</p> <p>KVVY-Botnialab, Vaasa</p> <p>Kymen Ympäristölaboratorio Oy</p> <p>Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku</p> <p>LUVYLab Oy Ab</p> <p>Metsä Board Kaskinen Pulp Mill</p> <p>Metsä Board Simpele</p> <p>Metsä Fibre Äänekoski</p> <p>Metsä Fibre, Kemi</p> <p>Mondi Powerflute Oy, Kuopio</p> <p>Neste Oyj, AQC, Vesilaboratorio, Kulloo</p> <p>Norilsk Nickel Harjavalta Oy</p> <p>Oulun Vesi Liikelaitos</p> <p>Outokumpu Stainless Oy, Tutkimuskeskus, Tornio</p> <p>Rauman Vesi / Jätevesilaboratorio</p> <p>Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta</p> <p>Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Joensuu</p> <p>Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio</p> <p>Savonia University of Applied Sciences, Environmental Technologies</p> <p>ScanLab Oy</p> <p>SeiLab Oy Haapaveden toimipiste</p> <p>SGS Finland Oy, Kotka</p> <p>SSAB Europe Oy, Analyysilaboratorio, Hämeenlinna</p> <p>Stora Enso Biomaterials, Sunilan tehdas, Kotka</p> <p>Stora Enso Oulu Oy, Oulun tehdas</p> <p>Stora Enso Oyj, Enocellin tehdas</p> <p>Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas</p> <p>Stora Enso Oyj, Packaging Materials, Varkaus</p>

Maa / Country	Osallistuja / Participant
Suomi / Finland	Stora Enso Publication Papers, Anjalankoski Stora Enso Veitsiluoto Oy Sucros Oy, Säskylä SYKE Oulun toimipaikka SYKE, Helsingin toimipaikka Tampereen Vesi/Viemärlaitoksen laboratorio Tervakoski Oy/ Tutkimuslaboratorio UPM Oyj, Kymi UPM Specialty Papers, Tervasaari UPM Specialty Papers/Laboratorio UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari ÅMHM laboratoriet, Jomala, Åland
Uruguay	UPM S.A. Fray Bentos, Uruguay

Liite 2. Näytteiden valmistus

Sample preparation

Testisuure <i>Measurand</i>	Näyte <i>Sample</i>	Pohjapitoisuus <i>Initial concentration</i>	Lisäys / (Valmistaja) <i>Addition / (Producer)</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>
BOD₇ ¹⁾ [mg/l]	A1B	-	Glukoosi / glutamiinihappo (Fluka) 121	112
	N2B	< 0.5	Glukoosi / glutamiinihappo 5.9	6.18
	P3B	< 0.5	Glukoosi / glutamiinihappo 7.4	8.89
	V4B	< 0.5	Glukoosi / glutamiinihappo 9.4	9.96
Ca	A1N	-	Kalsiumnitraatti (Supelco) 12.4	11.9
	P3N	42.7	-	44.3
	V4N	34.8	-	35.3
COD_{Cr} [mg/l]	A1CR	-	Kaliumvetyftalaatti (Merck) 109	110
	P3C	170	-	157
	V4C	15.0	Kaliumvetyftalaatti 44.0	59.6
COD_{Mn} [mg/l]	A1CM	-	Salisyylihappo (Fluka) 6.5	6.73
	N2C	7.09	-	7.82
	V4C	4.16	-	7.29
K	A1N	-	Kaliumnitraatti (Supelco) 11.3	11.0
	P3N	19.7	-	20.0
	V4N	20.7	-	20.7
Mg	A1N	-	Magnesiumnitraatti (Supelco) 12.1	11.7
	P3N	7.75	-	7.74
	V4N	7.55	-	7.35
Na [mg/l]	A1N	-	Natriumnitraatti (Merck) 11.8	11.6
	P3N	401	-	398
	V4N	44.3	-	44.2
Kiintoaine <i>Suspended solids</i> [mg/l]	A1K	-	Mikroselluloosa (Merck) 10.1	5.13
	N2K	6.21	Luonnonvedestä kerätty sakka 2.05	6.91
	P3K	5.27	Mikroselluloosa 7.53	38.1
	V4K	3.48	Jätevedestä kerätty sakka 1.42	3.10
TOC [mg/l]	A1T	-	Kaliumvetyftalaatti (Merck) 9.00	8.91
	P3T	58.2	-	62.2
	V4T	5.66	-	6.26

¹⁾ BOD₇-näyte A1B ja lisäysliuos L0B oli autoklavoitu SYKEssä. Laboratoriot valmistivat itse BOD₇-näytteet seuraavasti:

- Näyte N2B: 49 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä N2B
- Näyte P3B: 61 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä P3B
- Näyte V4B: 78 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä V4B

¹⁾ The BOD₇ sample A1B and the addition solution L0B were autoclaved at SYKE. The participants prepared the BOD₇ samples as follows:

- Sample N2B: 49 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample N2B
- Sample P3B: 61 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample P3B
- Sample V4B: 78 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample V4B

Näytetunnuksen ensimmäinen kirjain on matriisikoodi / First letter of the sample code indicates the sample matrix:

A = Synteettinen näyte / Synthetic sample

N = Luonnonvesi / Natural water

P = Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi / Pulp and paper industrial waste water

V = Viemärlaitoksen jätevesi / Municipal waste water

Liite 3. Näytteiden homogeenisuuden testaus

Homogeneity of the samples

Homogeenisuuskriteerit / Criteria for homogeneity

$$s_{anal} / s_{pt} < 0,5$$

$$s_{sam}^2 < c, \text{ missä}$$

s_{pt} = tavoitehajonta

(standard deviation for proficiency assessment,)

s_{anal} = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä

(analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample)

s_{sam} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta

(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)

$$c = F1 \times s_{all}^2 + F2 \times s_{anal}^2, \text{ missä}$$

$$s_{all}^2 = (0.3 \times s_{pt})^2$$

F1 ja F2 ovat F-jakauman taulukoituja, osanäytteiden lukumäärän mukaisia vakioita [2, 3].

(F1 and F2 are constants of F distribution derived from the standard statistical tables for the tested number of samples [2, 3].)

Testisuure / Näyte Measurand / Sample	Pitoisuus Concentration [mg/l]	n	Spt %	Spt	Sanal	Sanal/Spt	Sanal/Spt < 0.5?	Ssam ²	c	Ssam ² < c?
BOD ₇ / N2B	6.38	3	10	0.64	0.15	0.23	Kyllä / Yes	0.03	0.20	Kyllä / Yes
BOD ₇ / P3B	8.98	3	12.5	1.12	0.12	0.11	Kyllä / Yes	0.05	0.40	Kyllä / Yes
BOD ₇ / V4B	10.8	3	10	1.08	0.41	0.38	Kyllä / Yes	0	1.03	Kyllä / Yes
COD _{Cr} / P3C	159	6	7.5	11.9	2.40	0.20	Kyllä / Yes	93.2	38.1	No / Ei
COD _{Cr} / V4C	58.9	6	7.5	4.42	1.46	0.33	Kyllä / Yes	6.80	7.52	Kyllä / Yes
COD _{Mn} / N2C	7.89	6	7.5	0.59	0.13	0.23	Kyllä / Yes	0.09	0.10	Kyllä / Yes
COD _{Mn} / V4C	6.91	6	10	0.69	0.27	0.39	Kyllä / Yes	0	0.22	Kyllä / Yes
Na / P3N	385	4	5	19.2	3.64	0.19	Kyllä / Yes	7.39	124	Kyllä / Yes
Na / V4N	43.5	4	5	2.17	0.20	0.09	Kyllä / Yes	0.03	1.22	Kyllä / Yes
Kiintoaine (SS) / N2K	6.60	8	12.5	0.82	0.17	0.20	Kyllä / Yes	0	0.16	Kyllä / Yes
Kiintoaine (SS) / P3K	40.1	8	10	4.01	0.67	0.17	Kyllä / Yes	0.05	3.46	Kyllä / Yes
Kiintoaine (SS) / V4K	3.25	8	12.5	0.41	0.11	0.26	Kyllä / Yes	0.02	0.04	Kyllä / Yes
TOC / P3T HCl	61.7	3	10	6.17	0.84	0.14	Kyllä / Yes	0.56	13.2	Kyllä / Yes
TOC / V4T HCl	6.16	3	7.5	0.46	0.05	0.11	Kyllä / Yes	0	0.07	Kyllä / Yes

n: testinäytteiden lukumäärä, number of test samples, s_{pt} %: tavoitehajonta, standard deviation for proficiency testing

Johtopäätös: Homogeenisuustestin kriteerit täyttyivät pääsääntöisesti, joten näytteitä voitiin pitää homogeenisina. Tapauksessa, missä homogeenisuuskriteeri ei täyttnyt, tulosaisto vahvistaa näytteiden homogeenisuuden asetetun tavoitehajonnan suhteen.

Conclusion: The samples could be considered as homogenous as most of the criteria of the homogeneity test were met. In the case where the criterion for homogeneity was not met, the results from the participants confirm the homogeneity of the samples with respect to the standard deviation for proficiency assessment.

Liite 4. Näytteiden säilyvyyden testaus

Stability of the samples

Näytteet toimitettiin ulkomaiselle osallistujalle 9.3.2021 ja kotimaisille osallistujille pääsääntöisesti 16.3.2021. Näytteet olivat perillä pääsääntöisesti 17.3.2021 ja ne pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD ₇ , COD _{Mn} ja kiintoaine (SS)	18.3.2021
COD _{Cr}	19.3.2021 mennessä
Ca, K, Mg, Na, TOC	6.4.2021 mennessä

Säilyvyys testattiin COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-näytteistä. Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability: $D < 0.3 \times s_{pt}$, missä

$D =$ |Tulos säilytyslämpötilassa 20 °C – tulos säilytyslämpötilassa 4 °C|
|the result at 20 °C – the result at 4 °C|

$s_{pt} =$ tavoitehajonta (standard deviation for proficiency assessment)

COD_{Cr}

Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result	
Pvm Date	18.3. (20 °C)	18.3. (4 °C)	Pvm Date	18.3. (20 °C)	18.3. (4 °C)	Pvm Date	18.3. (20 °C)	18.3. (4 °C)
A1CR	106.3	106.5	P3C	159.3	160.8	V4C	55.5	58.0
D	0.25		D	1.50		D	2.48	
$0.3 \times s_{pt}$	2.48		$0.3 \times s_{pt}$	3.53		$0.3 \times s_{pt}$	1.34	
	D < 0.3 × s_{pt}? Kyllä / Yes			D < 0.3 × s_{pt}? Kyllä / Yes			D < 0.3 × s_{pt}? Ei / No ¹⁾	

COD_{Mn}

Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result	
Pvm Date	18.3. (20 °C)	18.3. (4 °C)	Pvm Date	18.3. (20 °C)	18.3. (20 °C)	Pvm Date	18.3. (20 °C)	18.3. (4 °C)
A1CM	6.33	6.35	N2C	7.30	7.15	V4C	6.74	6.57
D	0.01		D	0.15		D	0.17	
$0.3 \times s_{pt}$	0.15		$0.3 \times s_{pt}$	0.18		$0.3 \times s_{pt}$	0.22	
	D < 0.3 × s_{pt}? Kyllä / Yes			D < 0.3 × s_{pt}? Kyllä / Yes			D < 0.3 × s_{pt}? Kyllä / Yes	

¹⁾ Ero sisältyy analyttiseen virheeseen / The difference is within the analytical error

Johtopäätös: Säilyvyytestin kriteerit täyttyivät pääosin ja havaittu ero sisältyi analyttiseen virheeseen, joten näytteitä voitiin pitää säilyvinä.

Conclusion: The criteria of the stability test were mostly met, and the observed difference was within the analytical error. Thus, all the samples were considered stable.

Liite 5. Palaute pätevyyskoikeesta*Feedback from the proficiency test***OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE***Feedback from the participants*

Osallistuja <i>Participant</i>	Kommentit teknisestä toteutuksesta <i>Comments on technical execution</i>	Profftest SYKE:n vastine <i>Action / Profftest SYKE</i>
Kaikki	Tuloslomakkeella kiintoaineen testisuureet olivat aakkosjärjestyksessä, mutta näytteet eivät olleet.	Luonnonveden kiintoainemäärittäytksen tulokset kerättiin omaksi tulosjoukokseen. Tästä syystä automaattinen aakkostus ei toiminut tuloslomakkeella. Järjestäjä pahoittelee tapahtunutta. Asia pyritään korjaamaan tulevilla kierroksilla.
8	Osallistuja ilmoitti, että koronatilanteen takia näytteet saadaan heillä analyysiin vasta 25.3.2021.	Lähetyssurannan mukaan näytteet olivat perillä 16.3.2021. Analysoinnin viivästyksellä ei havaittu olevan vaikutusta osallistujan tuloksiin.
10	Näytteet P3B, P3C ja L0B olivat vuotaneet.	Pyrimme kiinnittämään asiaan huomiota näytteitä pulloittaessa tulevilla kierroksilla.
15, 52	Näyte L0B oli vuotanut.	
50	Näyte A1B oli vuotanut.	
46	Osallistuja ilmoitti tuloslomakkeella, että näyte A1K oli tuhoutunut.	Osallistuja raportoi näytteiden saapumislomakkeella, että näyteasiat olivat kunnossa.
28	Osallistuja ilmoitti, että koronatilanteen takia näytteiden A1B, L0B ja P3B analysointi viivästyy. Osallistuja pakasti näytteet ja analysoi ne 1.–8.4.2021.	Poikkeavasta säilytyksestä johtuen tuloksia käsiteltiin tuloskäsittelyssä harha-arvoina eivätkä ne vaikuttaneet vertailuarvon asettamiseen. Järjestäjä teki uusintamäärittäykset samaan aikaan näytteistä, jotka eivät olleet pakastettuja. Synteettisen näytteen osalta säilytetyn näytteen tulos ei poikennut osallistujalla eikä järjestäjän uusintamittauksessa. P3B näytteen tulos osallistujalla oli korkeampi kuin vertailuarvo, kun taas järjestäjän uusintamittaus antoi tulokseksi alhaisemman tuloksen vertailuarvoon verrattuna. Poikkeavasta säilytyksestä johtuen osallistujan tulokset ovat suuntaa antavia.
45, 47	Näytteet saapuivat osallistujille vasta 18.3.2021.	Lähetyssurannan mukaan näytteet saapuivat perille ajallaan 17.3.2021.
26, 52	Näytteet saapuivat osallistujille vasta 18.3.2021.	Näytteet saapuivat myöhässä Postin lajittelussa olleen ruuhkan vuoksi.

Osallistuja <i>Participant</i>	Kommentit tuloksista <i>Comments to the results</i>	Profftest SYKE:n vastine <i>Action / Profftest SYKE</i>
17	Osallistuja oli raportoinut kiintoainetulokset väärin. Oikeat tulokset olivat: N2K 6,6 mg/l, P3K 42,3 mg/l, V4K 3,56 mg/l.	Tuloskäsittelyssä tuloksia käsiteltiin harha-arvoina eivätkä ne vaikuttaneet vertailuarvojen asettamiseen. Alustavan tulosraportin toimittamisen jälkeen tuloksia ei korjata. Oikein raportoituina tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä. Osallistuja voi laskea z-arvot, ohje löytyy Profftest SYKEN asiakasohjeesta [4].
38	Osallistuja oli raportoinut kiintoainenäytteen A1K tuloksen väärin. Oikea tulos oli 3,0 mg/l.	Tuloskäsittelyssä tulosta käsiteltiin harha-arvona eikä se vaikuttanut vertailuarvon asettamiseen. Alustavan tulosraportin toimittamisen jälkeen tuloksia ei korjata. Oikein raportoituina tulos olisi ollut ei-hyväksyttävä. Osallistuja voi laskea z-arvon, ohje löytyy Profftest SYKEN asiakasohjeesta [4].

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE*Feedback to the participants*

Osallistuja <i>Participant</i>	Kommentti <i>Comments</i>
7, 10, 28	Cochranin testin mukaan osallistujien COD _{Cr} -määritysten rinnakkaistulosten hajonta oli suurempi kuin tulosjoukon rinnakkaistulosten keskimääräinen hajonta (näyte A1CR: Osallistujat 7 ja 10 ja näyte P3C: Osallistuja 28). Järjestäjä suosittelee osallistujia uudelleen arvioimaan rinnakkaistulosten sallitun vaihtelun.
43	Osallistujan määrittäjä kiintoainemääritykselle on näytteellä V4K < 2. Kuitenkin kiintoainetulos näytteelle V4K on 3,1 mg/l. Järjestäjä kehottaa suosittelee osallistujaa tarkistamaan määrittäjänsä.
Kaikki	Ilmoitus- ja näytekirjeissä oli virheellinen pullotilavuus Ca-, K-, Mg- ja Na-näytteille. Oikea pullo koko oli 500 ml. Pullokoko korjattiin kirjeisiin ja päivitetty kirjeet vietiin verkkosivulle ja ProftestWE-Biin.
Kaikki	Näytteen A1T testisuurelle TOC asetetun vertailuarvon epävarmuus oli syötetty alustavassa tulokäsittelyssä absoluuttisena ja se korjattiin loppuraporttiin suhteelliseksi. Osallistujat voivat laskea tuloksensa zeta-arvon uudelleen liitteessä 6 olevan arvon avulla. zeta-arvot on raportoitu alustavassa tuloraportissa liitteessä 5.

Liite 6. Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Testisuure Measurand	Näyte Sample	Yksikkö Unit	Vertailuarvo Assigned value	U_{pt}	$U_{pt}, \%$	Vertailuarvon määrittystapa Evaluation method of assigned value	U_{pt}/s_{pt}
BOD ₇	A1B	mg/l	112	5	4.6	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.23
	N2B	mg/l	6.18	0.35	5.7	Keskiarvo / Mean	0.29
	P3B	mg/l	8.89	0.45	5.1	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.20
	V4B	mg/l	9.96	0.50	5.0	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.25
Ca	A1N	mg/l	11.9	0.3	2.2	Keskiarvo / Mean	0.22
	P3N	mg/l	44.3	1.0	2.3	Keskiarvo / Mean	0.23
	V4N	mg/l	35.3	0.8	2.4	Mediaani / Median	0.24
COD _{Cr}	A1CR	mg/l	110	2	1.4	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.09
	P3C	mg/l	157	5	2.9	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.19
	V4C	mg/l	59.6	1.9	3.2	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.21
COD _{Mn}	A1CM	mg/l	6.73	0.26	3.9	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.26
	N2C	mg/l	7.82	0.39	5.0	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.33
	V4C	mg/l	7.29	0.56	7.7	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.39
K	A1N	mg/l	11.0	0.4	3.2	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.32
	P3N	mg/l	20.0	0.6	3.1	Mediaani / Median	0.31
	V4N	mg/l	20.7	0.6	2.7	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.27
Mg	A1N	mg/l	11.7	0.3	2.8	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.28
	P3N	mg/l	7.74	0.19	2.4	Keskiarvo / Mean	0.24
	V4N	mg/l	7.35	0.17	2.3	Mediaani / Median	0.23
Na	A1N	mg/l	11.6	0.3	2.8	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.28
	P3N	mg/l	398	11	2.7	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.27
	V4N	mg/l	44.2	1.2	2.8	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.28
SS	A1K	mg/l	5.13	0.26	5.0	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.20
	P3K	mg/l	38.1	1.2	3.2	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.16
	V4K	mg/l	3.10	0.16	5.1	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.20
SS	N2K	mg/l	6.91	0.17	2.4	Keskiarvo Whatman GF/C- ja polykarbonaattikalvosuodattimella (Whatman Nuclepore 0,4 µm) määritetyistä tuloksista / Mean of Whatman GF/C and 0.4 µm polycarbonate membrane filter (Whatman Nuclepore) results	0.10
TOC	A1T	mg/l	8.91	0.11	1.2	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.12
	P3T	mg/l	62.2	4.4	7.0	Keskiarvo / Mean	0.35
	V4T	mg/l	6.26	0.19	3.0	Robusti keskiarvo / Robust mean	0.20

U_{pt} = Vertailuarvon laajennettu epävarmuus

Vertailuarvon luotettavuutta on arvioitu kriteerillä u_{pt}/s_{pt} , missä

s_{pt} = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta

u_{pt} = vertailuarvon standardiepävarmuus

Jos $u_{pt}/s_{pt} \leq 0,3$, niin vertailuarvo on luotettava.

U_{pt} = Expanded uncertainty of the assigned value

Criterion for reliability of the assigned value $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$, where

s_{pt} = the standard deviation for proficiency assessment

u_{pt} = the standard uncertainty of the assigned value

If $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$, the assigned value is reliable.

Liite 7. Pätevyyden arvioinnissa käytettyjä termejä ja käsitteitä*Terms and definitions used in performance evaluation*

Liitteen tiedot sovellettavissa kierroskohtaisten tietojen mukaisesti.

Measurand	Testisuure (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
Assigned value	Vertailuarvo
Participant's result	Osallistujan raportoima tulos (tai raportoitujen rinnakkaistulosten keskiarvo)
2 × spt %	Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamusvälillä
z score	z-arvo – Osallistujan suoriutumista pätevyyskokeessa arvioidaan z-arvojen perusteella. z-arvot lasketaan kaavalla:

$$z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}, \text{ missä}$$

x_i = yksittäisen osallistujan tulos

x_{pt} = vertailuarvo

s_{pt} = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta

z-arvojen tulkinta

$ z \leq 2$	Hyväksyttävä
$2 < z < 3$	Kyseenalainen (varoitussignaali), tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$.
$ z \geq 3$	Ei-hyväksyttävä (toimintasignaali), tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$.

E_n score	E_n -arvo ('Error, normalized') – Osallistujan tuloksen ja vertailuarvon välistä eroa voidaan arvioida E_n -arvojen avulla huomioiden tulosten ja vertailuarvon laajennetut epävarmuudet. E_n -arvot lasketaan kaavalla:
-------------------------------	--

$$(E_n)_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U_i^2 + U_{pt}^2}}, \text{ missä}$$

U_i = yksittäisen osallistujan tuloksen laajennettu mittausepävarmuus

U_{pt} = vertailuarvon laajennettu epävarmuus

 E_n -arvojen tulkinta

$ E_n \leq 1.0$	Hyväksyttävä tulos, mikäli mittausepävarmuudet ovat realistisella tasolla.
$ E_n > 1.0$	Ei-hyväksyttävä (toimintasignaali), voi kuvata mittausepävarmuuden uudelleen arvioinnin tai menetelmän uudelleen validoinnin tarvetta.

Md	Mediaani
Mean	Keskiarvo
s	Keskihajonta
s %	Keskihajonta, %
n_{stat}	Tilastokäsittelyssä mukana olleiden tulosten lukumäärä.

Lisätietoja tilastokäsittelystä löytyy standardeista SFS-EN ISO/IEC 17043 ja ISO 13528 sekä Proftest SYKEN asiakasohjeesta [1, 2, 4].

Terms and definitions used in performance evaluation

The information could be applied according to the PT.

Measurand	The tested parameter
Sample	The code of the sample
Assigned value	The value attributed to a particular property of a proficiency test item
Participant's result	The result reported by the participant (when replicate results are reported, the mean value)
$2 \times s_{pt}$ %	The standard deviation for proficiency assessment (s_{pt}) at the 95 % confidence level
z score	Used for the participant's performance evaluation in the PT. Calculated with formula:

$$z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}, \text{ where}$$

x_i = the result of the individual participant

x_{pt} = the assigned value

s_{pt} = the standard deviation for proficiency assessment

Interpretation of the z scores

$ z \leq 2$	Satisfactory
$2 < z < 3$	Questionable (warning signal), the result deviates more than $2 \times s_{pt}$ from the assigned value.
$ z \geq 3$	Unsatisfactory (action signal), the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value.

E_n score	Error, normalized – Used to evaluate the difference between the assigned value and participant's result within their claimed expanded uncertainty. Calculated with formula:
-------------------------------	---

$$(E_n)_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U_i^2 + U_{pt}^2}}, \text{ where}$$

U_i = the expanded uncertainty of a participant's result

U_{pt} = the expanded uncertainty of the assigned value

Interpretation of the E_n scores

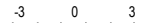








$ E_n \leq 1.0$	Satisfactory, should be taken as an indicator of successful performance when the uncertainties are valid.
$ E_n > 1.0$	Unsatisfactory (action signal), could indicate a need to review the uncertainty estimates, or to correct a measurement issue.

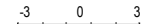

Md	Median
s	Standard deviation
s %	Standard deviation, %
n_{stat}	Number of results in statistical processing

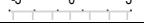





























More information of the statistical calculations in international standards ISO/IEC 17043 and ISO 13528 as well as in Profest SYKE Guide for participants [1, 2, 4].

Liite 8. Osallistujakohtaiset tulokset

Results of each participant

Participant 1												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-1.00	112	20	101	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		-1.34	8.89	25	7.40	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.48	110	15	106	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.85	157	15	147	157	158	11	6.8	31
SS	mg/l	A1K		-1.87	5.13	25	3.93	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		0.42	38.1	20	39.7	38.0	38.1	3.0	7.9	34
TOC	mg/l	A1T		-0.40	8.91	10	8.73	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		0.60	62.2	20	65.9	60.1	62.2	7.2	11.5	11

Participant 2												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
SS	mg/l	P3K		-1.34	38.1	20	33.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34

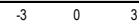






Participant 3												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.71	112	20	104	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		-1.42	6.18	20	5.30	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	P3B		0.19	8.89	25	9.10	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		0.44	9.96	20	10.40	10.00	9.93	0.79	8.0	15
Ca	mg/l	A1N		0.67	11.9	10	12.3	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		0.68	44.3	10	45.8	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		0.17	35.3	10	35.6	35.3	35.0	1.3	3.8	10
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.30	110	15	113	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.76	157	15	166	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		0.85	59.6	15	63.4	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.55	6.73	15	6.45	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		-0.29	7.82	15	7.65	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		0.03	7.29	20	7.31	7.31	7.29	0.77	10.5	15
K	mg/l	A1N		0.73	11.0	10	11.4	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		1.00	20.0	10	21.0	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		0.58	20.7	10	21.3	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Mg	mg/l	A1N		1.03	11.7	10	12.3	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		-0.36	7.74	10	7.60	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		-0.14	7.35	10	7.30	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		0.17	11.6	10	11.7	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		0.60	398	10	410	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		0.00	44.2	10	44.2	43.5	44.0	1.4	3.1	12
SS	mg/l	A1K		1.45	5.13	25	6.06	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		0.18	38.1	20	38.8	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-0.23	3.10	25	3.01	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		0.25	6.91	25	7.13	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		0.38	8.91	10	9.08	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		-1.80	62.2	20	51.0	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		-0.38	6.26	15	6.08	6.28	6.23	0.22	3.5	13

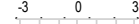




Participant 4												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.69	112	20	120	114	111	8	7.6	21
	mg/l	V4B		0.50	9.96	20	10.46	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.24	110	15	112	110	109	3	3.2	36
	mg/l	V4C		0.37	59.6	15	61.3	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		0.12	5.13	25	5.21	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	V4K		1.42	3.10	25	3.65	3.00	3.04	0.33	10.8	26

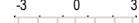






Participant 5												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.08	6.73	15	6.69	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		0.51	7.82	15	8.12	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		0.53	7.29	20	7.68	7.31	7.29	0.77	10.5	15
SS	mg/l	A1K		-0.23	5.13	25	4.98	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.27	38.1	20	37.1	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-0.88	3.10	25	2.76	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		0.49	6.91	25	7.33	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		0.29	8.91	10	9.04	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		-0.55	62.2	20	58.8	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		-0.09	6.26	15	6.22	6.28	6.23	0.22	3.5	13

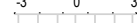







Participant 6												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.43	112	20	117	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		0.34	8.89	25	9.27	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.52	110	15	123	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		1.40	157	15	174	157	158	11	6.8	31
SS	mg/l	A1K		-0.83	5.13	25	4.60	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.16	38.1	20	37.5	38.0	38.1	3.0	7.9	34

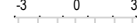












Participant 7												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.54	112	20	106	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		-0.08	6.18	20	6.13	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	P3B		-0.45	8.89	25	8.39	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		-1.27	9.96	20	8.70	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.36	110	15	107	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.85	157	15	147	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		-1.33	59.6	15	53.7	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.22	6.73	15	6.62	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		-0.66	7.82	15	7.43	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		-1.00	7.29	20	6.56	7.31	7.29	0.77	10.5	15
SS	mg/l	A1K		0.25	5.13	25	5.29	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		1.44	38.1	20	43.6	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		0.10	3.10	25	3.14	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-0.59	6.91	25	6.40	6.80	6.62	0.66	10.0	17

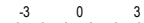






Participant 8												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.00	110	15	110	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.68	157	15	165	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		0.31	59.6	15	61.0	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		-0.20	5.13	25	5.00	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		0.89	38.1	20	41.5	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		0.26	3.10	25	3.20	3.00	3.04	0.33	10.8	26

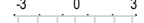





























Participant 9												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.27	112	20	109	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		-0.35	8.89	25	8.50	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		2.30	110	15	129	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		1.83	157	15	179	157	158	11	6.8	31

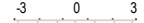







Participant 10												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.92	112	20	122	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		0.64	8.89	25	9.60	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-1.07	110	15	101	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.24	157	15	154	157	158	11	6.8	31
SS	mg/l	A1K		-0.51	5.13	25	4.80	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.63	38.1	20	35.7	38.0	38.1	3.0	7.9	34

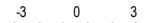






















Participant 11												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.06	110	15	110	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-1.06	157	15	145	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		-0.39	59.6	15	57.9	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		-3.06	5.13	25	3.17	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-1.86	38.1	20	31.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-6.81	3.10	25	0.46	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-2.10	6.91	25	5.10	6.80	6.62	0.66	10.0	17

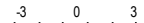




















Participant 12													
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}	
Ca	mg/l	A1N		-0.67	11.9	10	11.5	11.8	11.9	0.4	3.6	11	
	mg/l	P3N		-0.86	44.3	10	42.4	44.8	44.3	1.6	3.5	9	
	mg/l	V4N		0.11	35.3	10	35.5	35.3	35.0	1.3	3.8	10	
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.10	6.73	15	6.68	6.62	6.73	0.39	5.8	17	
	mg/l	N2C		0.78	7.82	15	8.28	7.65	7.82	0.50	6.4	13	
	mg/l	V4C		2.13	7.29	20	8.84	7.31	7.29	0.77	10.5	15	
K	mg/l	A1N		-1.09	11.0	10	10.4	10.9	11.0	0.5	4.6	13	
	mg/l	P3N		-1.20	20.0	10	18.8	20.0	20.0	1.0	4.9	10	
	mg/l	V4N		0.00	20.7	10	20.7	20.8	20.7	0.7	3.3	12	
Mg	mg/l	A1N		-0.17	11.7	10	11.6	11.7	11.7	0.4	3.4	12	
	mg/l	P3N		-0.54	7.74	10	7.53	7.69	7.74	0.28	3.6	9	
	mg/l	V4N		0.93	7.35	10	7.69	7.35	7.41	0.27	3.6	10	

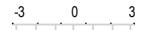


Participant 12												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Na	mg/l	A1N		-0.52	11.6	10	11.3	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		0.85	398	10	415	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		0.68	44.2	10	45.7	43.5	44.0	1.4	3.1	12
SS	mg/l	A1K		-2.15	5.13	25	3.75	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.16	38.1	20	37.5	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-0.26	3.10	25	3.00	3.00	3.04	0.33	10.8	26

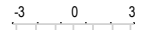

























Participant 13												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.45	112	20	107	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		1.02	6.18	20	6.81	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	P3B		0.18	8.89	25	9.09	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		0.44	9.96	20	10.40	10.00	9.93	0.79	8.0	15
Ca	mg/l	A1N		0.34	11.9	10	12.1	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		4.06	44.3	10	53.3	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		4.02	35.3	10	42.4	35.3	35.0	1.3	3.8	10
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.12	110	15	111	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.00	157	15	157	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		0.76	59.6	15	63.0	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.73	6.73	15	6.36	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		-1.16	7.82	15	7.14	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		-1.21	7.29	20	6.41	7.31	7.29	0.77	10.5	15
K	mg/l	A1N		-0.36	11.0	10	10.8	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		5.30	20.0	10	25.3	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		2.22	20.7	10	23.0	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Mg	mg/l	A1N		-0.85	11.7	10	11.2	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		6.10	7.74	10	10.10	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		2.67	7.35	10	8.33	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		0.52	11.6	10	11.9	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		2.31	398	10	444	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		5.02	44.2	10	55.3	43.5	44.0	1.4	3.1	12
SS	mg/l	A1K		0.58	5.13	25	5.50	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		1.81	38.1	20	45.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		0.26	3.10	25	3.20	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-0.13	6.91	25	6.80	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		0.47	8.91	10	9.12	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		-1.70	62.2	20	51.6	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		1.87	6.26	15	7.14	6.28	6.23	0.22	3.5	13

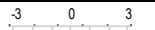
















Participant 14												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.71	112	20	120	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		0.68	6.18	20	6.60	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	P3B		0.37	8.89	25	9.30	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		0.04	9.96	20	10.00	10.00	9.93	0.79	8.0	15
Ca	mg/l	A1N		0.84	11.9	10	12.4	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		0.18	44.3	10	44.7	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		0.17	35.3	10	35.6	35.3	35.0	1.3	3.8	10

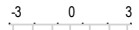













Participant 14												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.06	110	15	111	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.51	157	15	163	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		0.67	59.6	15	62.6	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.77	6.73	15	6.34	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		-0.89	7.82	15	7.30	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		-1.28	7.29	20	6.36	7.31	7.29	0.77	10.5	15
K	mg/l	A1N		0.55	11.0	10	11.3	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		0.00	20.0	10	20.0	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		0.19	20.7	10	20.9	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Mg	mg/l	A1N		0.68	11.7	10	12.1	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		0.31	7.74	10	7.86	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		0.33	7.35	10	7.47	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		0.34	11.6	10	11.8	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		-0.10	398	10	396	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		-0.32	44.2	10	43.5	43.5	44.0	1.4	3.1	12
SS	mg/l	A1K		0.11	5.13	25	5.20	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.03	38.1	20	38.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-0.52	3.10	25	2.90	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-1.63	6.91	25	5.50	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		1.17	8.91	10	9.43	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		3.68	62.2	20	85.1	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		5.41	6.26	15	8.80	6.28	6.23	0.22	3.5	13

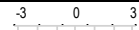






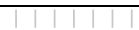





Participant 15												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.00	112	20	112	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		0.36	6.18	20	6.40	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	P3B		-0.89	8.89	25	7.90	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		-1.67	9.96	20	8.30	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.00	110	15	110	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.47	157	15	163	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		-0.02	59.6	15	59.5	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.55	6.73	15	6.45	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		-2.54	7.82	15	6.33	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		-1.33	7.29	20	6.32	7.31	7.29	0.77	10.5	15
K	mg/l	A1N		0.91	11.0	10	11.5	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		0.90	20.0	10	20.9	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		1.06	20.7	10	21.8	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Na	mg/l	A1N		0.69	11.6	10	12.0	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		1.01	398	10	418	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		1.09	44.2	10	46.6	43.5	44.0	1.4	3.1	12
SS	mg/l	A1K		0.73	5.13	25	5.60	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		1.02	38.1	20	42.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-0.52	3.10	25	2.90	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		0.34	6.91	25	7.20	6.80	6.62	0.66	10.0	17

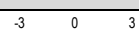




Participant 16												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
SS	mg/l	A1K		-0.05	5.13	25	5.10	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.55	38.1	20	36.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34

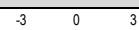

Participant 17												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Ca	mg/l	A1N		-8.97	11.9	10	6.6	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		-10.16	44.3	10	21.8	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		-11.10	35.3	10	15.7	35.3	35.0	1.3	3.8	10
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.24	110	15	108	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-1.06	157	15	145	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		-0.81	59.6	15	56.0	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		1.23	6.73	15	7.35	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		1.07	7.82	15	8.45	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		1.33	7.29	20	8.26	7.31	7.29	0.77	10.5	15
K	mg/l	A1N		-0.55	11.0	10	10.7	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		-1.10	20.0	10	18.9	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		-0.68	20.7	10	20.0	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Mg	mg/l	A1N		-1.03	11.7	10	11.1	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		-3.54	7.74	10	6.37	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		-2.97	7.35	10	6.26	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		0.17	11.6	10	11.7	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		-0.70	398	10	384	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		-0.50	44.2	10	43.1	43.5	44.0	1.4	3.1	12
SS	mg/l	A1K		2.03	5.13	25	6.43	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-8.28	38.1	20	6.6	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		101.16	3.10	25	42.30	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-3.88	6.91	25	3.56	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		-0.16	8.91	10	8.84	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		-0.59	62.2	20	58.5	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		0.17	6.26	15	6.34	6.28	6.23	0.22	3.5	13

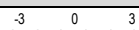




Participant 18												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.71	112	20	104	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		0.66	6.18	20	6.59	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	P3B		0.65	8.89	25	9.61	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		-0.20	9.96	20	9.76	10.00	9.93	0.79	8.0	15
Ca	mg/l	A1N		-1.51	11.9	10	11.0	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		-1.35	44.3	10	41.3	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		-1.87	35.3	10	32.0	35.3	35.0	1.3	3.8	10
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.61	110	15	105	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.81	157	15	148	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		-1.70	59.6	15	52.0	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.08	6.73	15	6.69	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		0.58	7.82	15	8.16	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		0.85	7.29	20	7.91	7.31	7.29	0.77	10.5	15
K	mg/l	A1N		-0.73	11.0	10	10.6	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		-0.70	20.0	10	19.3	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		-0.77	20.7	10	19.9	20.8	20.7	0.7	3.3	12

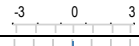





Participant 18												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Mg	mg/l	A1N		-1.20	11.7	10	11.0	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		-1.01	7.74	10	7.35	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		-1.14	7.35	10	6.93	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		-1.21	11.6	10	10.9	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		-1.16	398	10	375	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		-0.90	44.2	10	42.2	43.5	44.0	1.4	3.1	12
SS	mg/l	A1K		0.73	5.13	25	5.60	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.94	38.1	20	34.5	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-0.26	3.10	25	3.00	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-1.19	6.91	25	5.88	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		0.61	8.91	10	9.18	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		1.30	62.2	20	70.3	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		0.15	6.26	15	6.33	6.28	6.23	0.22	3.5	13

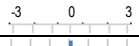





























Participant 19												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Ca	mg/l	A1N		0.17	11.9	10	12.0	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		-0.18	44.3	10	43.9	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		-0.11	35.3	10	35.1	35.3	35.0	1.3	3.8	10
K	mg/l	A1N		-0.18	11.0	10	10.9	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		-0.80	20.0	10	19.2	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		-0.87	20.7	10	19.8	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Mg	mg/l	A1N		0.00	11.7	10	11.7	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		-0.13	7.74	10	7.69	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		-0.33	7.35	10	7.23	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		-0.17	11.6	10	11.5	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		-0.80	398	10	382	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		-0.81	44.2	10	42.4	43.5	44.0	1.4	3.1	12

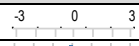






Participant 20												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
SS	mg/l	A1K		-0.51	5.13	25	4.80	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.03	38.1	20	38.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-2.32	3.10	25	2.20	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-2.67	6.91	25	4.60	6.80	6.62	0.66	10.0	17





Participant 21												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Mg	mg/l	P3N		-3.33	7.74	10	6.45	7.69	7.74	0.28	3.6	9

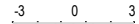







Participant 22												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.12	110	15	109	110	109	3	3.2	36
	mg/l	V4C		-0.43	59.6	15	57.7	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		-0.20	5.13	25	5.00	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	V4K		-0.52	3.10	25	2.90	3.00	3.04	0.33	10.8	26








Participant 23												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.06	110	15	111	110	109	3	3.2	36
	mg/l	V4C		0.76	59.6	15	63.0	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		-0.20	5.13	25	5.00	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	V4K		-0.26	3.10	25	3.00	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		0.10	6.91	25	7.00	6.80	6.62	0.66	10.0	17

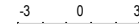



Participant 24												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.18	112	20	114	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		-0.21	6.18	20	6.05	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	P3B		-0.61	8.89	25	8.21	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		-0.33	9.96	20	9.63	10.00	9.93	0.79	8.0	15
Ca	mg/l	A1N		-0.34	11.9	10	11.7	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		0.72	44.3	10	45.9	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		-0.51	35.3	10	34.4	35.3	35.0	1.3	3.8	10
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.06	110	15	111	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.17	157	15	159	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		-0.60	59.6	15	56.9	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.48	6.73	15	6.97	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		1.09	7.82	15	8.46	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		1.06	7.29	20	8.06	7.31	7.29	0.77	10.5	15
K	mg/l	A1N		-1.82	11.0	10	10.0	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		2.90	20.0	10	22.9	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		-0.87	20.7	10	19.8	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Mg	mg/l	A1N		0.17	11.7	10	11.8	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		1.58	7.74	10	8.35	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		0.84	7.35	10	7.66	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		-1.21	11.6	10	10.9	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		-0.60	398	10	386	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		-0.09	44.2	10	44.0	43.5	44.0	1.4	3.1	12
SS	mg/l	A1K		-0.27	5.13	25	4.96	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		0.21	38.1	20	38.9	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-0.31	3.10	25	2.98	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		4.04	6.91	25	10.40	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		0.02	8.91	10	8.92	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		0.96	62.2	20	68.2	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		0.62	6.26	15	6.55	6.28	6.23	0.22	3.5	13




Participant 25												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.18	110	15	109	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.64	157	15	150	157	158	11	6.8	31
Na	mg/l	A1N		0.62	11.6	10	12.0	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		-0.97	398	10	379	396	398	16	4.0	17
SS	mg/l	A1K		2.40	5.13	25	6.67	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.29	38.1	20	37.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34

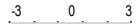






Participant 26												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		1.03	6.73	15	7.25	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		-1.04	7.82	15	7.21	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		-0.93	7.29	20	6.61	7.31	7.29	0.77	10.5	15



Participant 27												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.48	110	15	114	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.30	157	15	161	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		1.21	59.6	15	65.0	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	V4C		-0.81	7.29	20	6.70	7.31	7.29	0.77	10.5	15
SS	mg/l	A1K		0.73	5.13	25	5.60	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		0.29	38.1	20	39.2	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		0.00	3.10	25	3.10	3.00	3.04	0.33	10.8	26

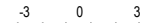















Participant 28												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.71	112	20	120	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		2.89	8.89	25	12.10	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.55	110	15	106	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.64	157	15	165	157	158	11	6.8	31
SS	mg/l	A1K		-0.83	5.13	25	4.60	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		0.50	38.1	20	40.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34

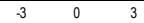











Participant 29												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	P3C		-0.72	157	15	149	157	158	11	6.8	31
Na	mg/l	P3N		1.11	398	10	420	396	398	16	4.0	17
SS	mg/l	P3K		0.63	38.1	20	40.5	38.0	38.1	3.0	7.9	34

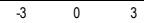













Participant 30												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.29	110	15	112	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.25	157	15	160	157	158	11	6.8	31

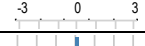





Participant 31												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.79	112	20	121	114	111	8	7.6	21
	mg/l	V4B		-0.29	9.96	20	9.67	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.70	110	15	124	110	109	3	3.2	36
	mg/l	V4C		-0.04	59.6	15	59.4	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		0.27	5.13	25	5.30	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	V4K		2.58	3.10	25	4.10	3.00	3.04	0.33	10.8	26

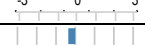













Participant 32												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		1.21	6.73	15	7.34	6.62	6.73	0.39	5.8	17

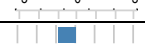





Participant 33												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Ca	mg/l	A1N		0.84	11.9	10	12.4	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		0.45	44.3	10	45.3	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		0.40	35.3	10	36.0	35.3	35.0	1.3	3.8	10
K	mg/l	A1N		0.36	11.0	10	11.2	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		1.60	20.0	10	21.6	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		0.39	20.7	10	21.1	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Mg	mg/l	A1N		0.17	11.7	10	11.8	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		-0.13	7.74	10	7.69	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		-0.16	7.35	10	7.29	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		0.52	11.6	10	11.9	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		0.50	398	10	408	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		0.41	44.2	10	45.1	43.5	44.0	1.4	3.1	12
TOC	mg/l	A1T		0.16	8.91	10	8.98	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		-0.43	62.2	20	59.5	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		-0.19	6.26	15	6.17	6.28	6.23	0.22	3.5	13




Participant 34												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.62	112	20	119	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		-0.49	6.18	20	5.88	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	V4B		-0.62	9.96	20	9.34	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-1.21	110	15	100	110	109	3	3.2	36
	mg/l	V4C		-1.92	59.6	15	51.0	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.44	6.73	15	6.51	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		-0.31	7.82	15	7.64	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		0.43	7.29	20	7.60	7.31	7.29	0.77	10.5	15
SS	mg/l	A1K		0.42	5.13	25	5.40	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	V4K		-0.26	3.10	25	3.00	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-0.13	6.91	25	6.80	6.80	6.62	0.66	10.0	17

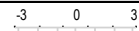







Participant 35												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-3.22	112	20	76	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		-3.20	6.18	20	4.20	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	V4B		3.35	9.96	20	13.30	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.85	110	15	117	110	109	3	3.2	36
	mg/l	V4C		1.43	59.6	15	66.0	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		5.69	6.73	15	9.60	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		5.08	7.82	15	10.80	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		0.97	7.29	20	8.00	7.31	7.29	0.77	10.5	15
SS	mg/l	A1K		0.11	5.13	25	5.20	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	V4K		1.03	3.10	25	3.50	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		0.28	6.91	25	7.15	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		-0.88	8.91	10	8.52	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	V4T		-0.53	6.26	15	6.01	6.28	6.23	0.22	3.5	13

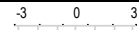









Participant 36												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.18	112	20	114	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		-0.58	8.89	25	8.25	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.12	110	15	109	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.38	157	15	162	157	158	11	6.8	31
SS	mg/l	A1K		-1.68	5.13	25	4.05	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.16	38.1	20	37.5	38.0	38.1	3.0	7.9	34

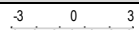


























Participant 37													
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}	
Ca	mg/l	A1N		-0.34	11.9	10	11.7	11.8	11.9	0.4	3.6	11	
	mg/l	V4N		0.85	35.3	10	36.8	35.3	35.0	1.3	3.8	10	
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.24	110	15	112	110	109	3	3.2	36	
	mg/l	V4C		0.40	59.6	15	61.4	59.6	59.4	3.8	6.4	24	
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.91	6.73	15	6.27	6.62	6.73	0.39	5.8	17	
	mg/l	V4C		-1.88	7.29	20	5.92	7.31	7.29	0.77	10.5	15	
K	mg/l	A1N		1.64	11.0	10	11.9	10.9	11.0	0.5	4.6	13	
	mg/l	V4N		0.58	20.7	10	21.3	20.8	20.7	0.7	3.3	12	
Mg	mg/l	A1N		0.51	11.7	10	12.0	11.7	11.7	0.4	3.4	12	
	mg/l	V4N		1.39	7.35	10	7.86	7.35	7.41	0.27	3.6	10	
Na	mg/l	A1N		1.03	11.6	10	12.2	11.7	11.6	0.4	3.8	14	
	mg/l	V4N		2.17	44.2	10	49.0	43.5	44.0	1.4	3.1	12	
SS	mg/l	A1K		0.17	5.13	25	5.24	5.20	5.12	0.66	12.8	39	
	mg/l	V4K		-0.70	3.10	25	2.83	3.00	3.04	0.33	10.8	26	
TOC	mg/l	A1T		0.00	8.91	10	8.91	8.99	8.95	0.24	2.6	15	
	mg/l	V4T		-0.81	6.26	15	5.88	6.28	6.23	0.22	3.5	13	












Participant 38												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.93	112	20	102	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		0.44	8.89	25	9.38	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.30	110	15	108	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.38	157	15	153	157	158	11	6.8	31
SS	mg/l	A1K		9.15	5.13	25	11.00	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.05	38.1	20	37.9	38.0	38.1	3.0	7.9	34

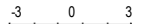









Participant 39												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	P3C		0.68	157	15	165	157	158	11	6.8	31
Na	mg/l	P3N		0.60	398	10	410	396	398	16	4.0	17
SS	mg/l	P3K		-1.03	38.1	20	34.2	38.0	38.1	3.0	7.9	34










Participant 40												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.18	110	15	109	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.38	157	15	153	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		0.02	59.6	15	59.7	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		3.74	5.13	25	7.53	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.40	38.1	20	36.6	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		7.05	3.10	25	5.83	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-0.01	6.91	25	6.90	6.80	6.62	0.66	10.0	17

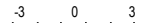






Participant 41												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		1.96	112	20	134	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		1.18	8.89	25	10.20	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.06	110	15	111	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.25	157	15	154	157	158	11	6.8	31
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.26	6.73	15	6.60	6.62	6.73	0.39	5.8	17
Na	mg/l	A1N		4.66	11.6	10	14.3	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		0.10	398	10	400	396	398	16	4.0	17
SS	mg/l	A1K		0.58	5.13	25	5.50	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.03	38.1	20	38.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34

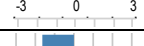




Participant 42												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.27	112	20	115	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		0.68	6.18	20	6.60	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	P3B		0.87	8.89	25	9.86	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		1.45	9.96	20	11.40	10.00	9.93	0.79	8.0	15
Ca	mg/l	A1N		-0.34	11.9	10	11.7	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		0.23	44.3	10	44.8	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		-0.79	35.3	10	33.9	35.3	35.0	1.3	3.8	10
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.42	110	15	114	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.00	157	15	157	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		-0.02	59.6	15	59.5	59.6	59.4	3.8	6.4	24
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.63	6.73	15	6.41	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		-0.66	7.82	15	7.43	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		-0.40	7.29	20	7.00	7.31	7.29	0.77	10.5	15
K	mg/l	A1N		0.00	11.0	10	11.0	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		0.70	20.0	10	20.7	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		0.19	20.7	10	20.9	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Mg	mg/l	A1N		-0.17	11.7	10	11.6	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		0.05	7.74	10	7.76	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		-0.16	7.35	10	7.29	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		-1.21	11.6	10	10.9	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		-0.38	398	10	391	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		-0.32	44.2	10	43.5	43.5	44.0	1.4	3.1	12
SS	mg/l	A1K		0.05	5.13	25	5.16	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		1.02	38.1	20	42.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		1.50	3.10	25	3.68	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		0.38	6.91	25	7.24	6.80	6.62	0.66	10.0	17

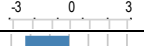








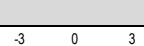
Participant 43												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.06	110	15	111	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.89	157	15	147	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		0.40	59.6	15	61.4	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		0.58	5.13	25	5.50	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.03	38.1	20	38.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K			3.10	25	<2	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-3.95	6.91	25	3.50	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		0.18	8.91	10	8.99	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		0.96	62.2	20	68.2	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		0.32	6.26	15	6.41	6.28	6.23	0.22	3.5	13

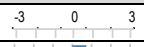


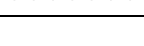
Participant 44												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-1.52	112	20	95	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		-1.91	6.18	20	5.00	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	V4B		1.04	9.96	20	11.00	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		1.45	6.73	15	7.46	6.62	6.73	0.39	5.8	17
	mg/l	N2C		0.94	7.82	15	8.37	7.65	7.82	0.50	6.4	13
	mg/l	V4C		1.70	7.29	20	8.53	7.31	7.29	0.77	10.5	15
SS	mg/l	A1K		-0.20	5.13	25	5.00	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	V4K		2.32	3.10	25	4.00	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		0.10	6.91	25	7.00	6.80	6.62	0.66	10.0	17

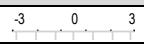

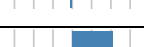




Participant 45												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-1.25	112	20	98	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		-0.26	8.89	25	8.60	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.06	110	15	110	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.89	157	15	147	157	158	11	6.8	31
Na	mg/l	A1N		15.00	11.6	10	20.3	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		1.11	398	10	420	396	398	16	4.0	17
SS	mg/l	A1K		-1.76	5.13	25	4.00	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		0.24	38.1	20	39.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34

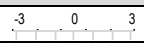





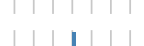






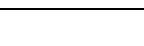


Participant 46												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
SS	mg/l	P3K		0.47	38.1	20	39.9	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		0.36	3.10	25	3.24	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-0.17	6.91	25	6.76	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		0.20	8.91	10	9.00	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		-0.34	62.2	20	60.1	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		0.30	6.26	15	6.40	6.28	6.23	0.22	3.5	13

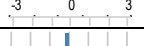








Participant 47												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	P3B		-1.70	8.89	25	7.00	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	P3C		2.46	157	15	186	157	158	11	6.8	31
Na	mg/l	P3N		-0.65	398	10	385	396	398	16	4.0	17
SS	mg/l	P3K		-1.34	38.1	20	33.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34

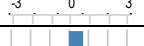










Participant 48												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-2.30	112	20	86	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		0.03	8.89	25	8.92	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		0.20	9.96	20	10.16	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.30	110	15	113	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		0.51	157	15	163	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		-0.18	59.6	15	58.8	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		-2.07	5.13	25	3.80	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		-0.68	38.1	20	35.5	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		-1.81	3.10	25	2.40	3.00	3.04	0.33	10.8	26

Participant 49												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
SS	mg/l	A1K		0.73	5.13	25	5.60	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	V4K		0.26	3.10	25	3.20	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-0.59	6.91	25	6.40	6.80	6.62	0.66	10.0	17

Participant 50												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.76	112	20	121	114	111	8	7.6	21
	mg/l	P3B		-0.03	8.89	25	8.86	9.01	8.85	0.82	9.3	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		2.12	110	15	128	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		1.87	157	15	179	157	158	11	6.8	31
SS	mg/l	A1K		-0.51	5.13	25	4.80	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		0.16	38.1	20	38.7	38.0	38.1	3.0	7.9	34

Participant 51												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Ca	mg/l	A1N		-0.17	11.9	10	11.8	11.8	11.9	0.4	3.6	11
	mg/l	P3N		0.32	44.3	10	45.0	44.8	44.3	1.6	3.5	9
	mg/l	V4N		-0.40	35.3	10	34.6	35.3	35.0	1.3	3.8	10
K	mg/l	A1N		-0.18	11.0	10	10.9	10.9	11.0	0.5	4.6	13
	mg/l	P3N		-0.10	20.0	10	19.9	20.0	20.0	1.0	4.9	10
	mg/l	V4N		-0.39	20.7	10	20.3	20.8	20.7	0.7	3.3	12
Mg	mg/l	A1N		0.00	11.7	10	11.7	11.7	11.7	0.4	3.4	12
	mg/l	P3N		0.18	7.74	10	7.81	7.69	7.74	0.28	3.6	9
	mg/l	V4N		0.11	7.35	10	7.39	7.35	7.41	0.27	3.6	10
Na	mg/l	A1N		0.00	11.6	10	11.6	11.7	11.6	0.4	3.8	14
	mg/l	P3N		-0.75	398	10	383	396	398	16	4.0	17
	mg/l	V4N		-0.36	44.2	10	43.4	43.5	44.0	1.4	3.1	12
TOC	mg/l	A1T		0.25	8.91	10	9.02	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	P3T		1.51	62.2	20	71.6	60.1	62.2	7.2	11.5	11
	mg/l	V4T		-0.68	6.26	15	5.94	6.28	6.23	0.22	3.5	13

Participant 52												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	V4B		-0.16	9.96	20	9.80	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.42	110	15	107	110	109	3	3.2	36
	mg/l	V4C		-0.68	59.6	15	56.6	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		1.04	5.13	25	5.80	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	V4K		-0.52	3.10	25	2.90	3.00	3.04	0.33	10.8	26
SS	mg/l	N2K		-1.17	6.91	25	5.90	6.80	6.62	0.66	10.0	17
TOC	mg/l	A1T		-0.88	8.91	10	8.52	8.99	8.95	0.24	2.6	15
	mg/l	V4T		0.38	6.26	15	6.44	6.28	6.23	0.22	3.5	13

Participant 53												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.71	112	20	120	114	111	8	7.6	21
	mg/l	N2B		0.68	6.18	20	6.60	6.40	6.18	0.58	9.5	11
	mg/l	P3B		0.55	8.89	25	9.50	9.01	8.85	0.82	9.3	20
	mg/l	V4B		0.04	9.96	20	10.00	10.00	9.93	0.79	8.0	15
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.12	110	15	111	110	109	3	3.2	36
	mg/l	P3C		-0.51	157	15	151	157	158	11	6.8	31
	mg/l	V4C		0.09	59.6	15	60.0	59.6	59.4	3.8	6.4	24
SS	mg/l	A1K		0.58	5.13	25	5.50	5.20	5.12	0.66	12.8	39
	mg/l	P3K		0.50	38.1	20	40.0	38.0	38.1	3.0	7.9	34
	mg/l	V4K		0.26	3.10	25	3.20	3.00	3.04	0.33	10.8	26

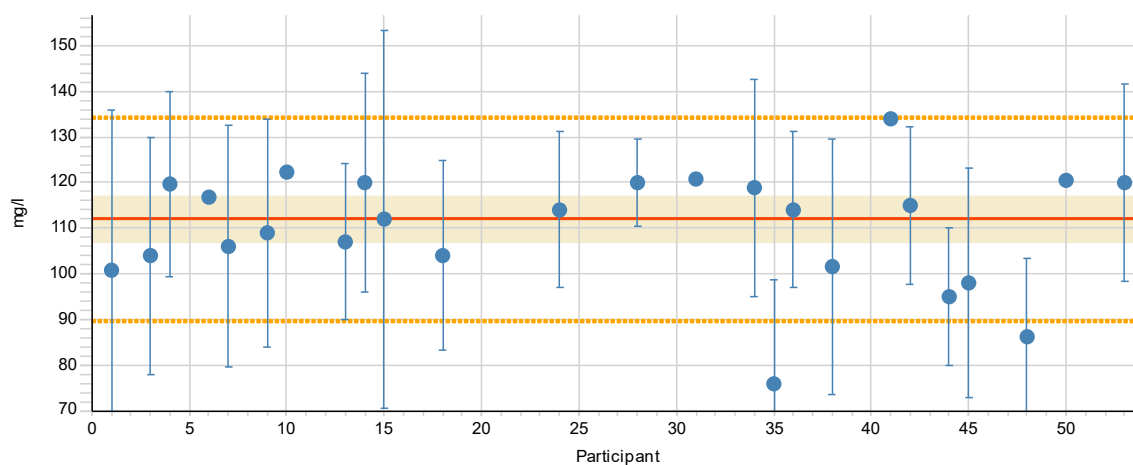
Liite 9. Osallistujien tulokset ja niiden mittaasepävarmuudet

Results and their uncertainty estimates

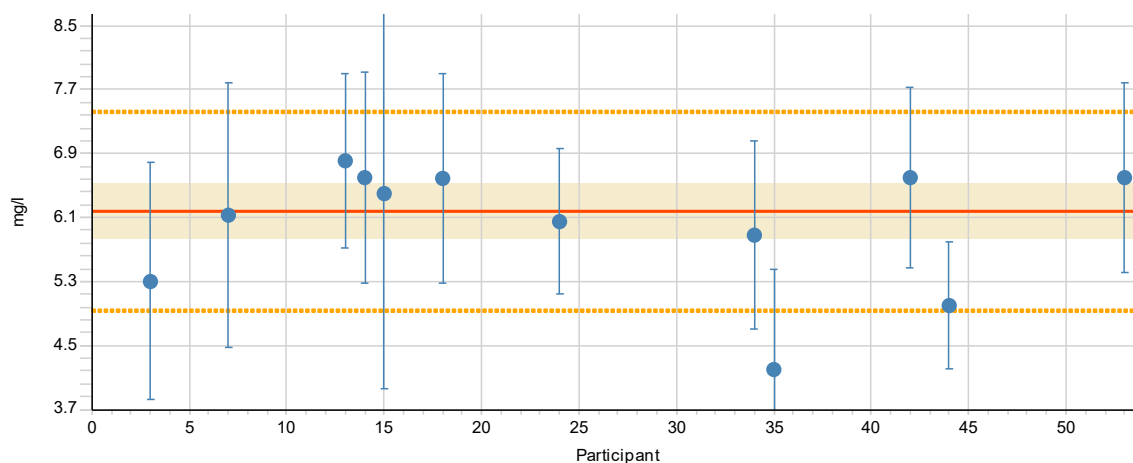
Kuvissa / In figures:

- Katkoviivat kuvaavat arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa, punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue vertailuarvon kokonaisepävarmuutta sekä nuoli tuloksia, jotka ovat kuvaajan rajauksen ulkopuolella.
- *The dashed lines describe the standard deviation for the proficiency assessment, red solid line shows the assigned value, shaded area describes the expanded uncertainty of the assigned value, and arrow describes the value outside the scale.*

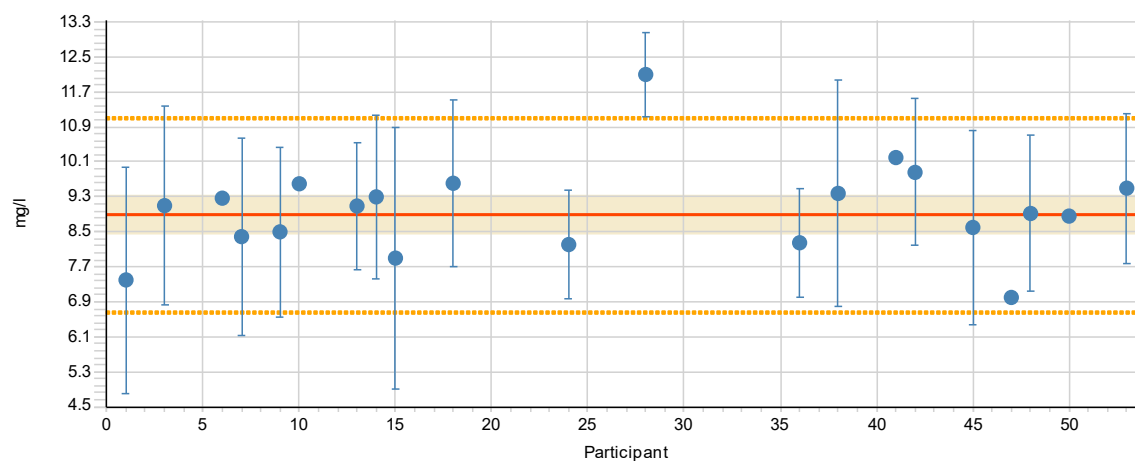
Measurand BOD₇ Sample A1B



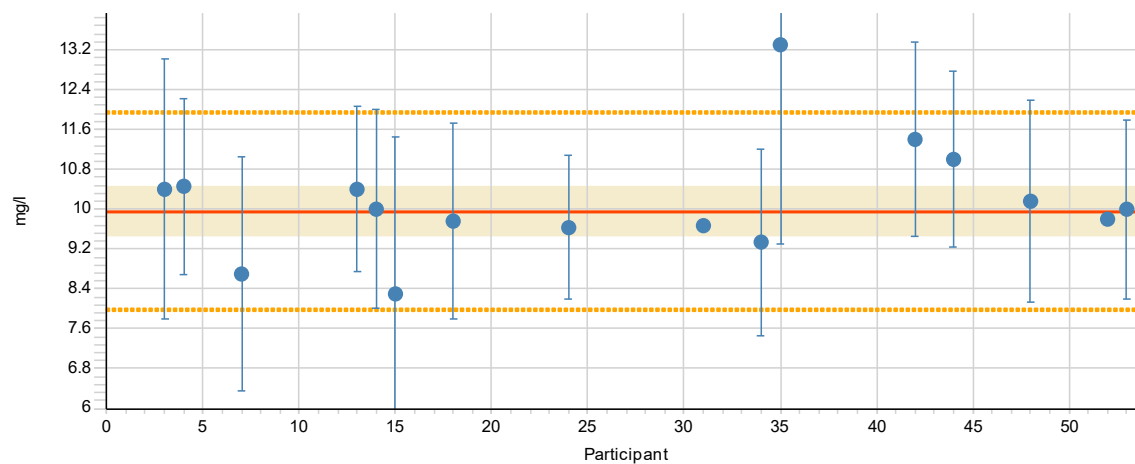
Measurand BOD₇ Sample N2B



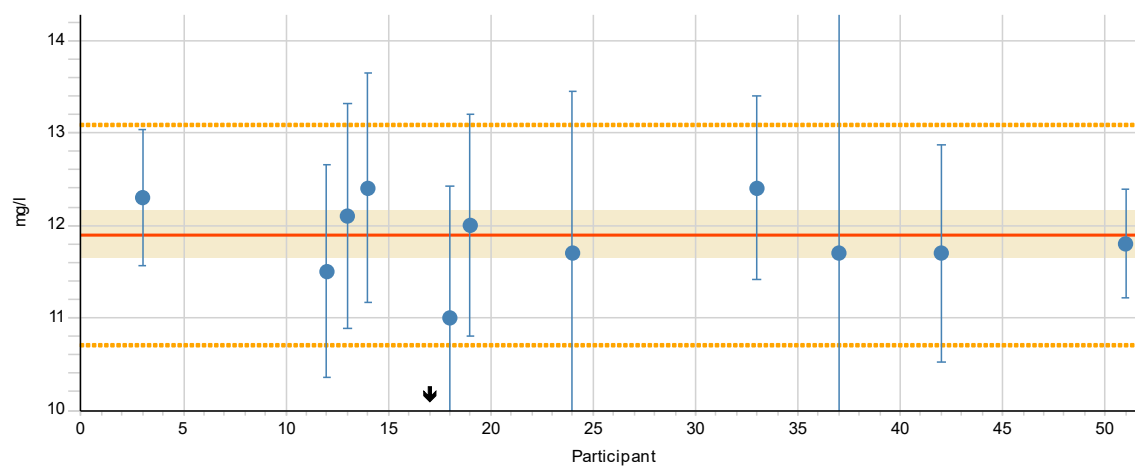
Measurand BOD₇ Sample P3B

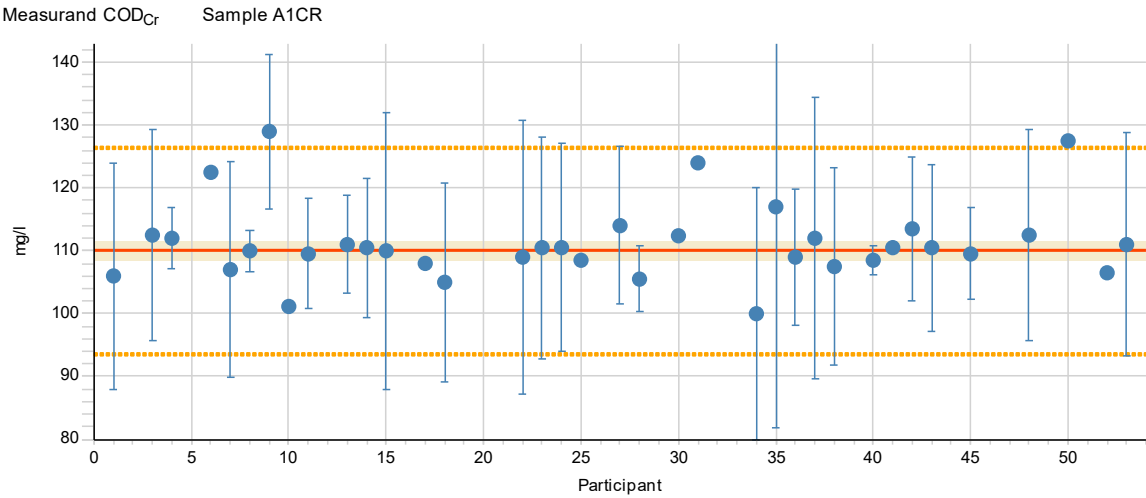
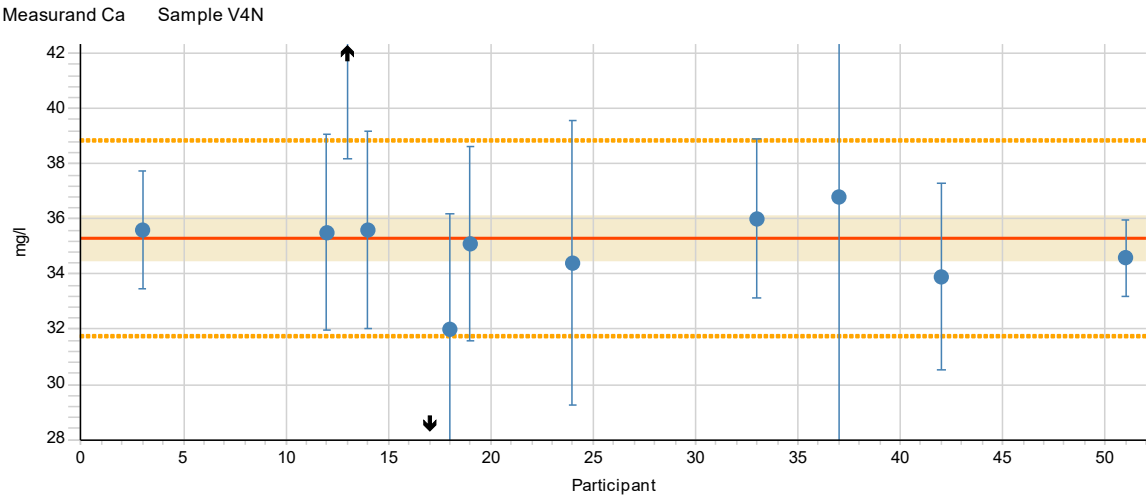
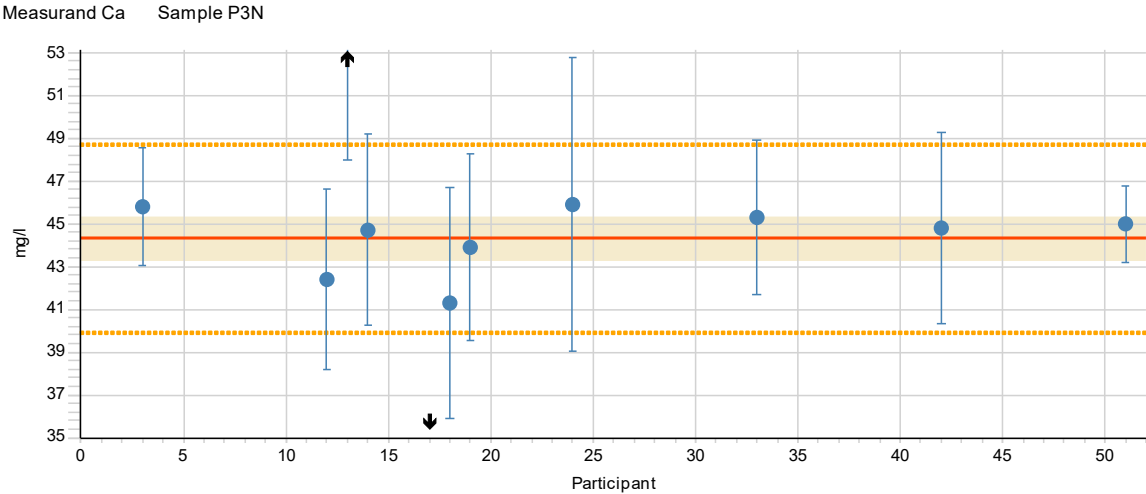


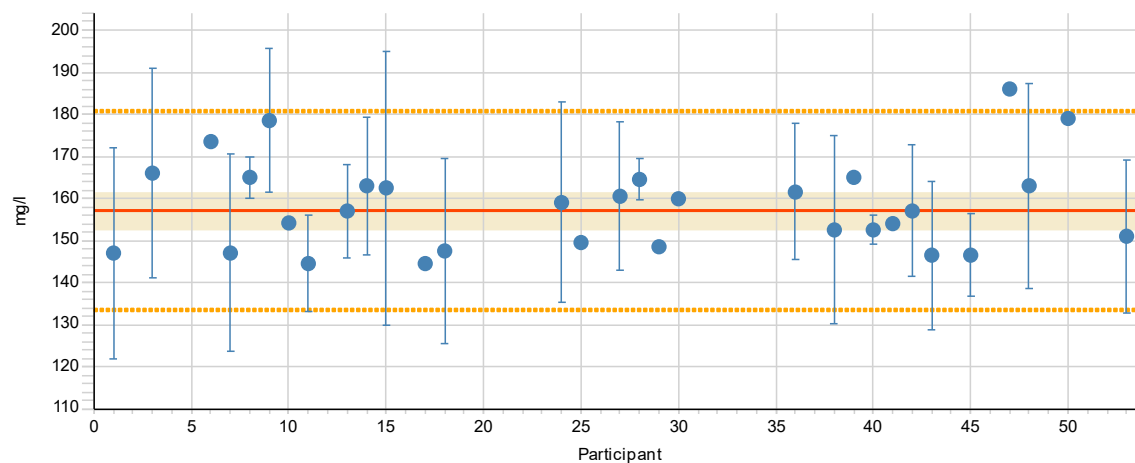
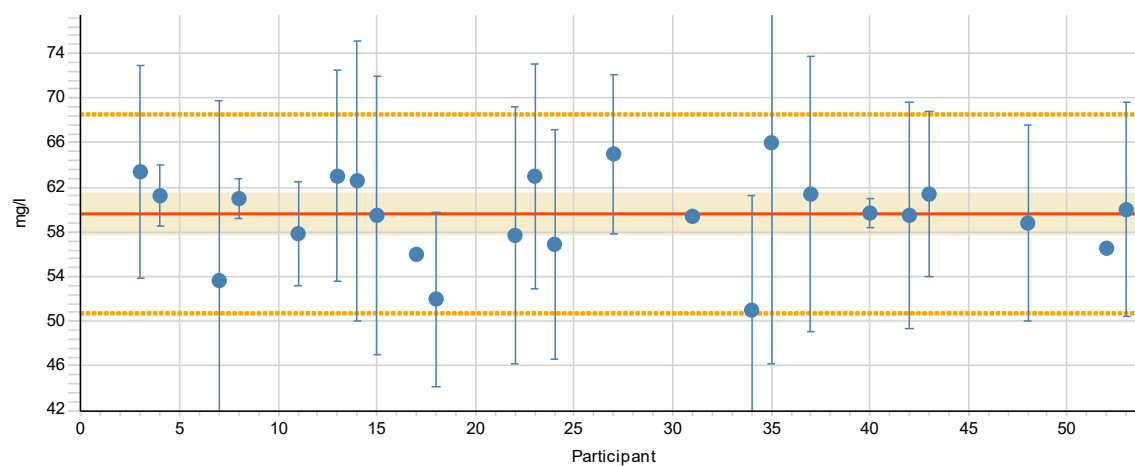
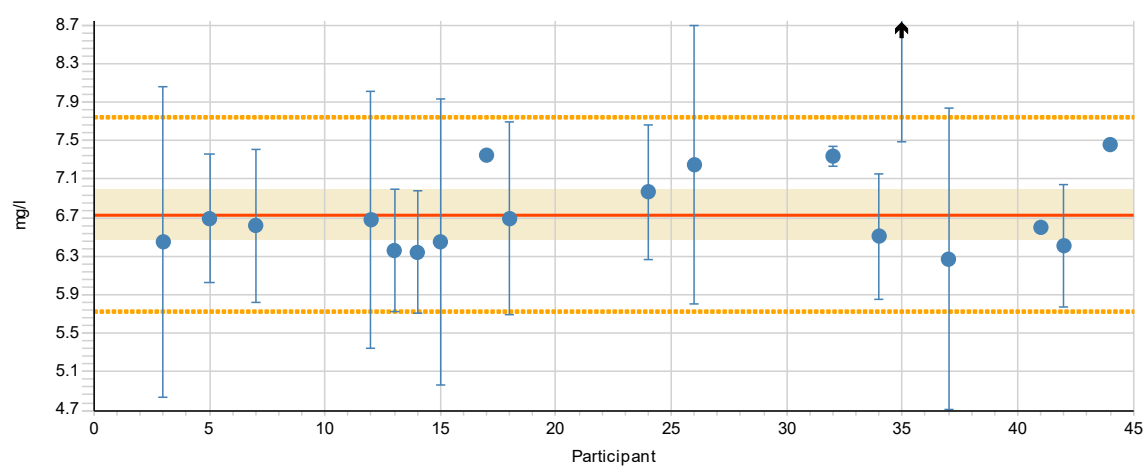
Measurand BOD₇ Sample V4B

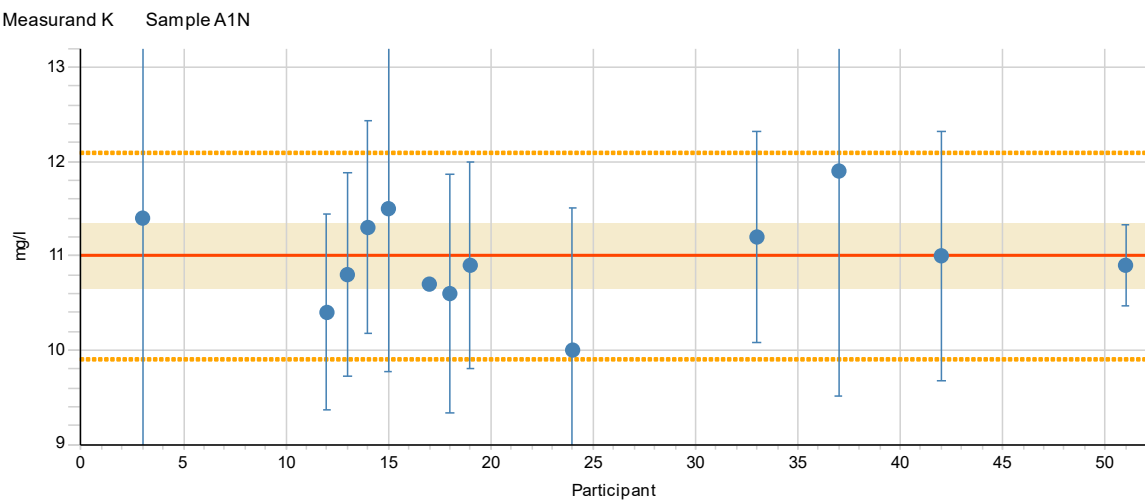
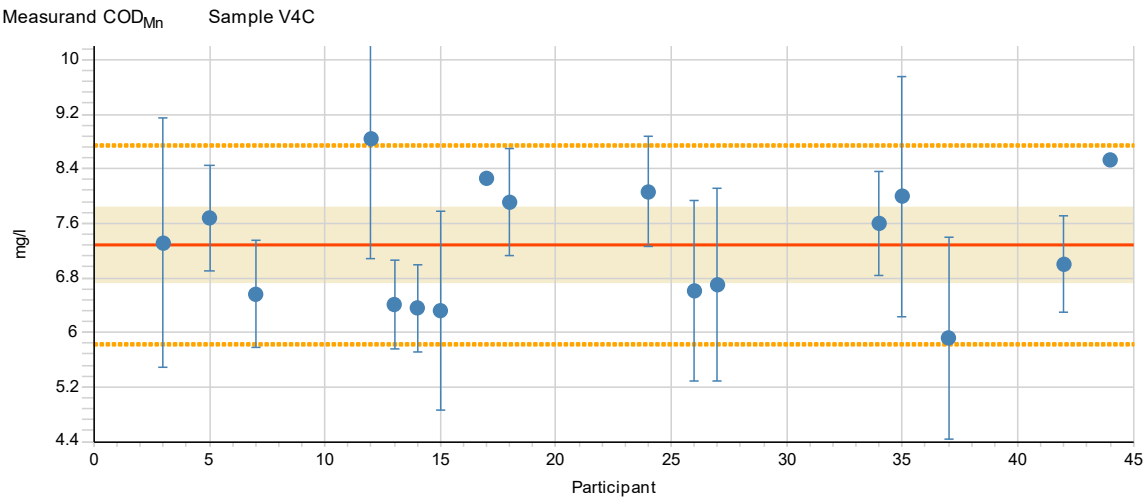
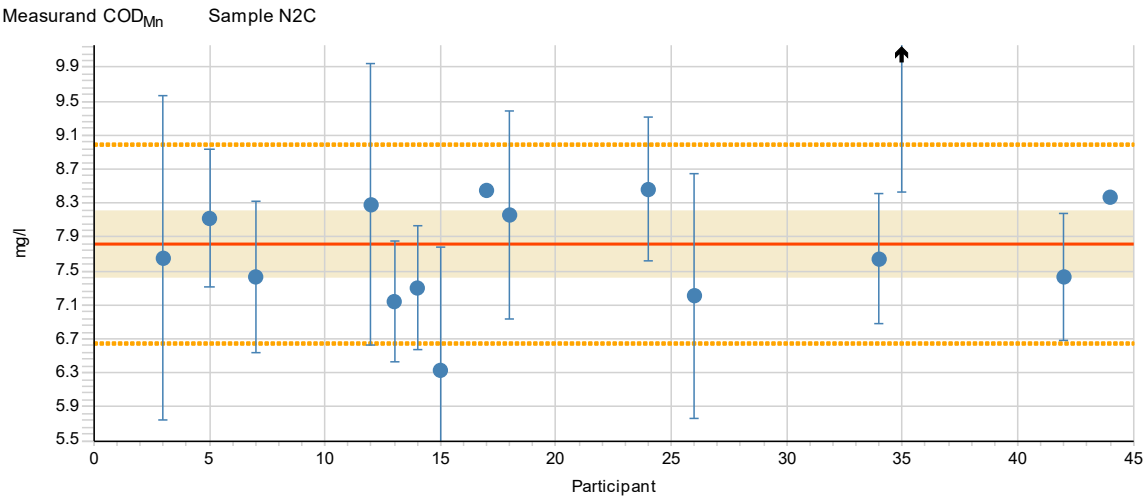


Measurand Ca Sample A1N

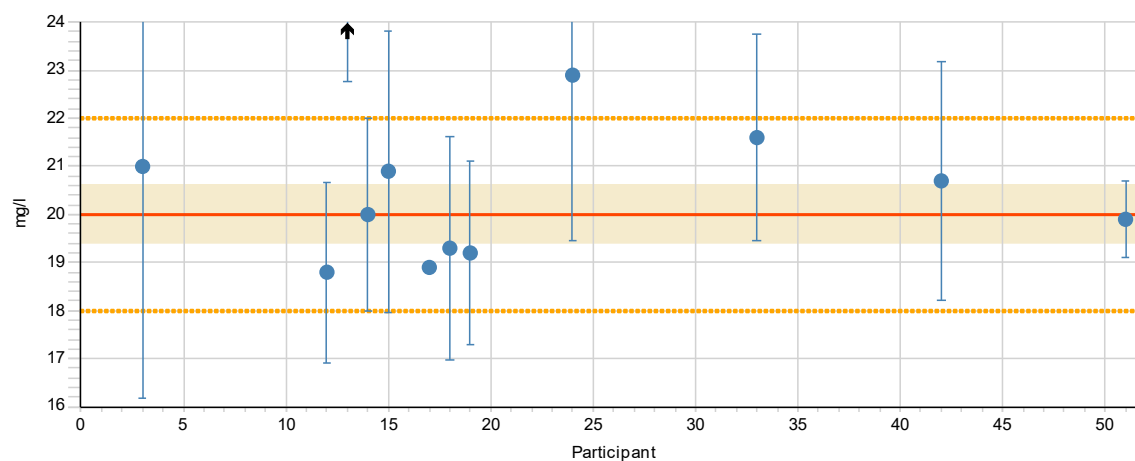




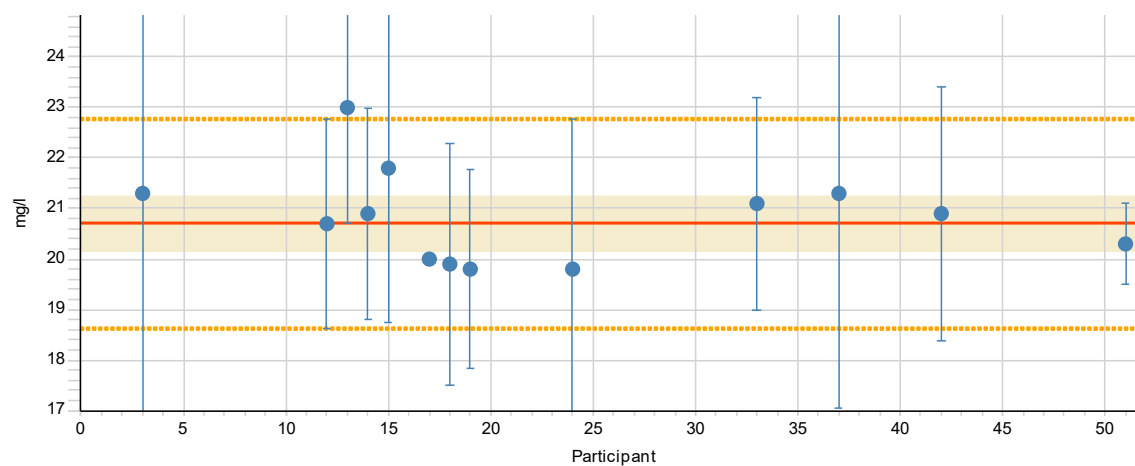
Measurand COD_{Cr} Sample P3CMeasurand COD_{Cr} Sample V4CMeasurand COD_{Mn} Sample A1CM



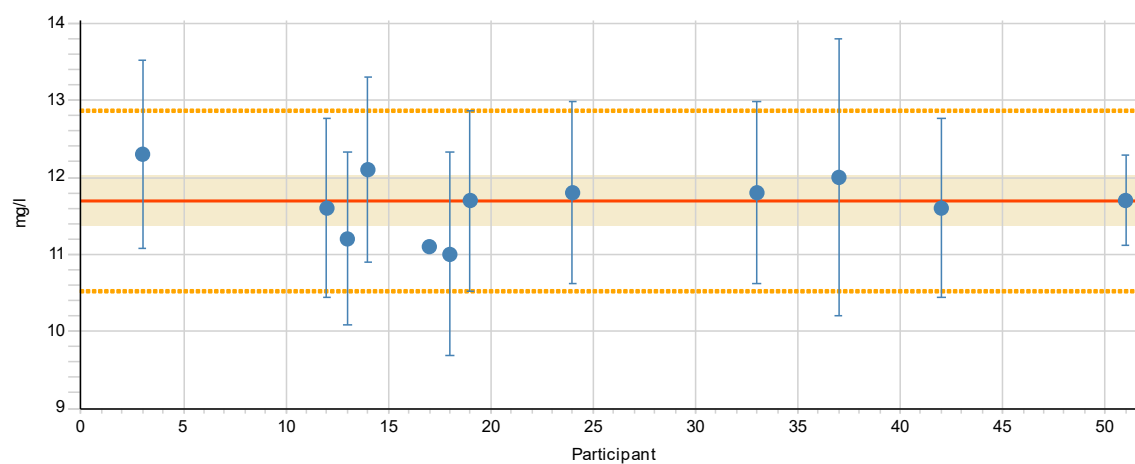
Measurand K Sample P3N

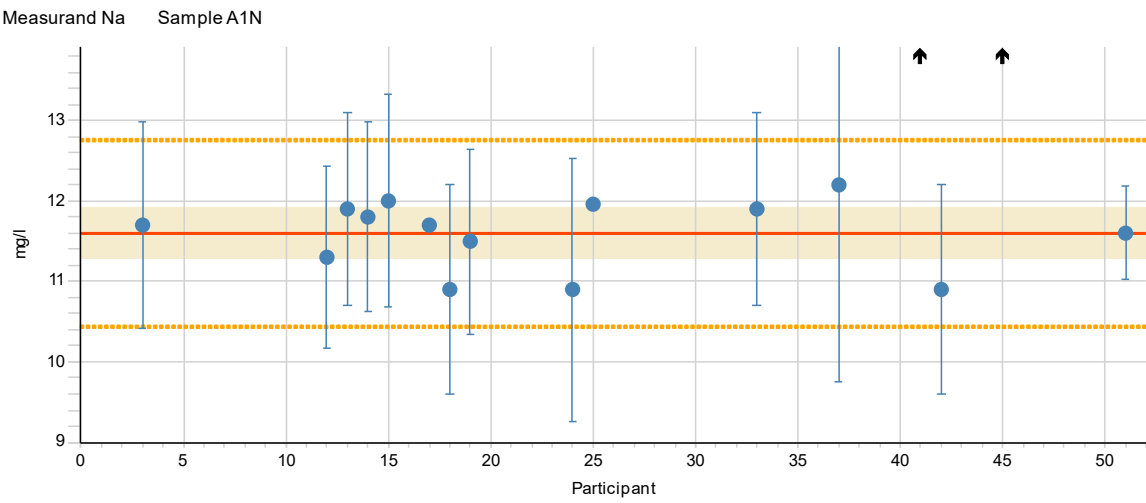
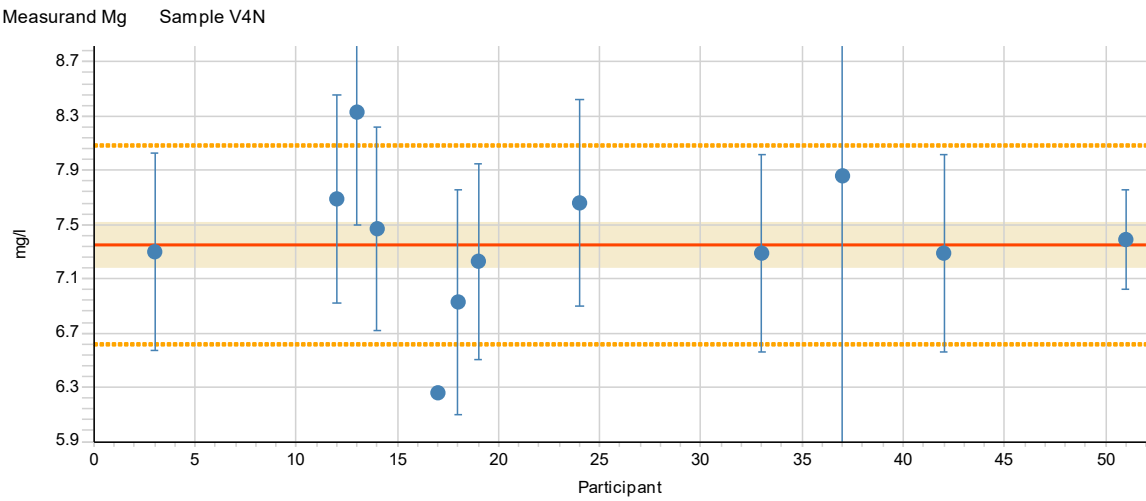
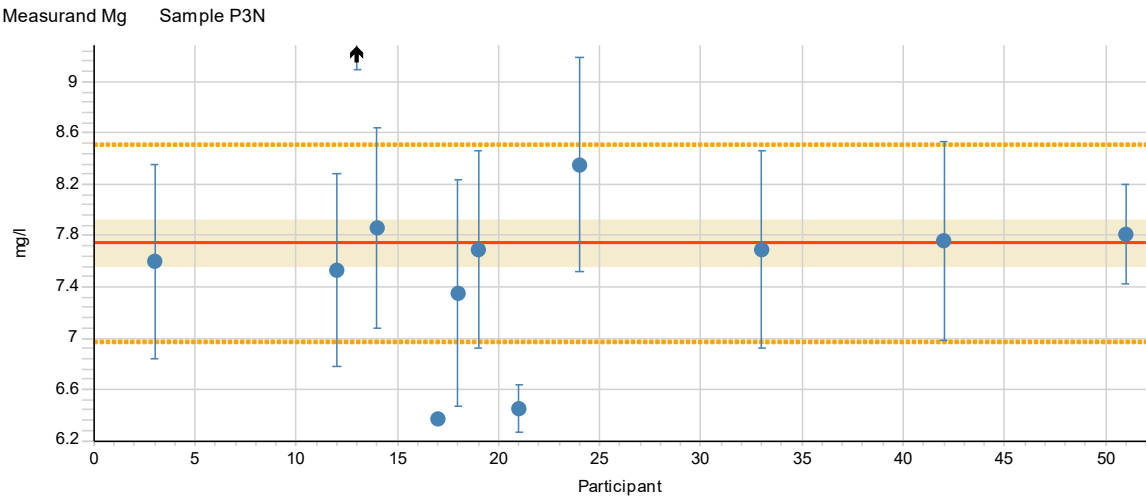


Measurand K Sample V4N

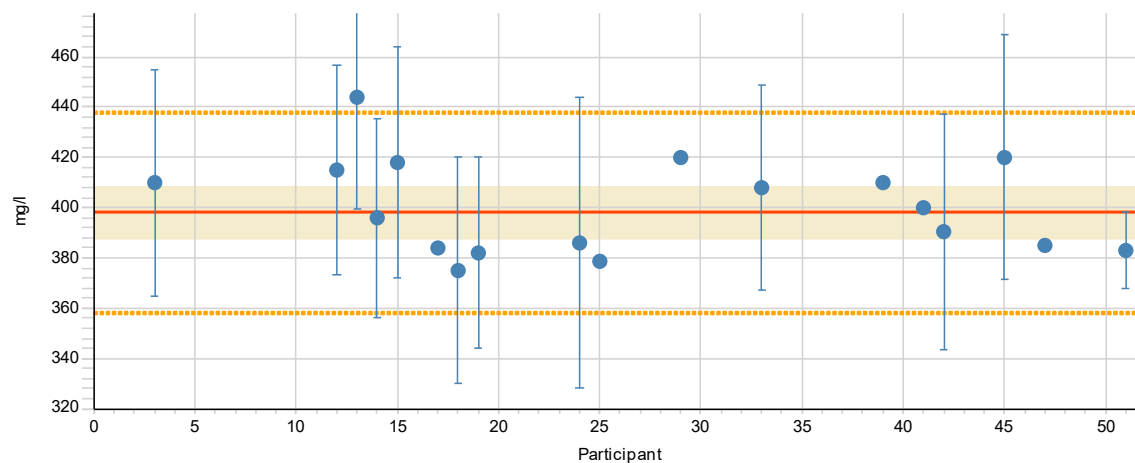


Measurand Mg Sample A1N

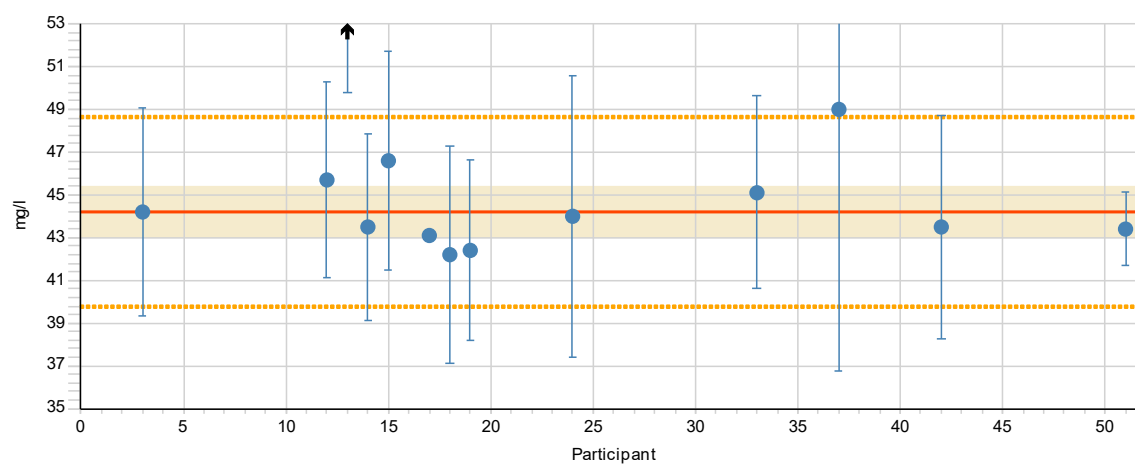




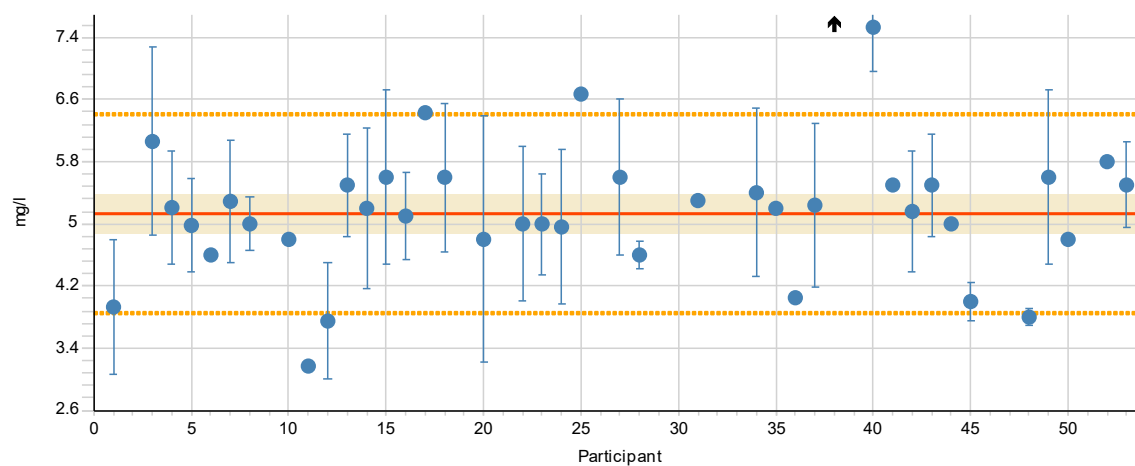
Measurand Na Sample P3N

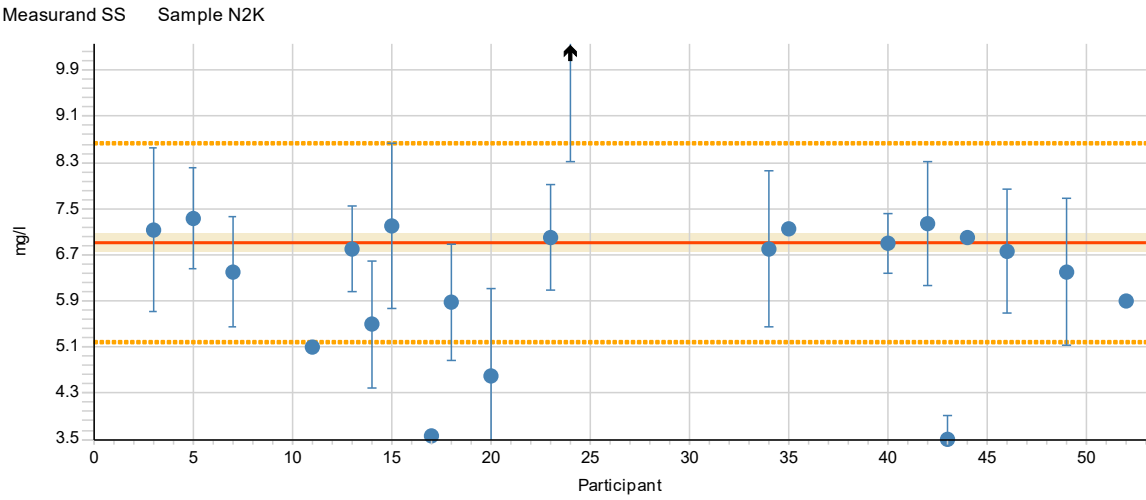
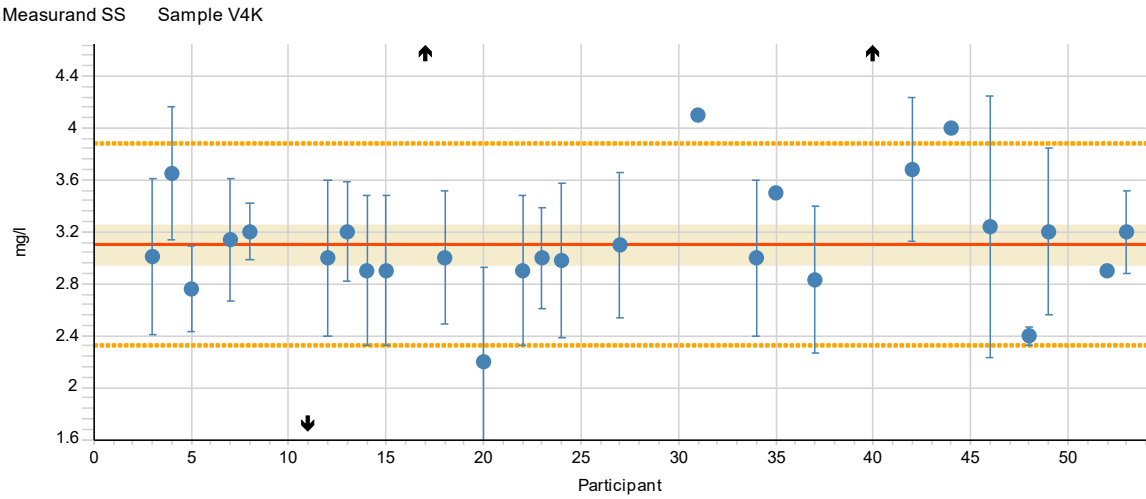
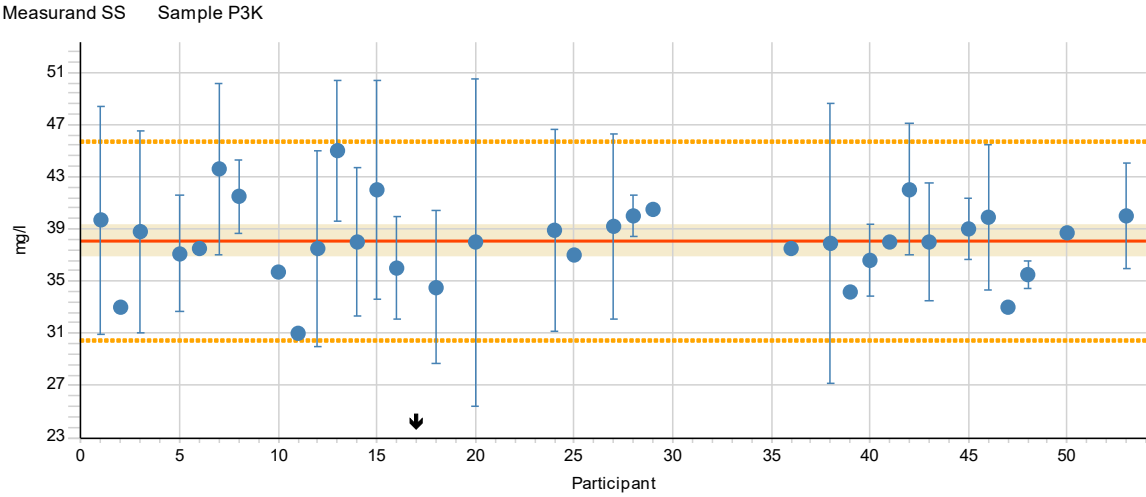


Measurand Na Sample V4N

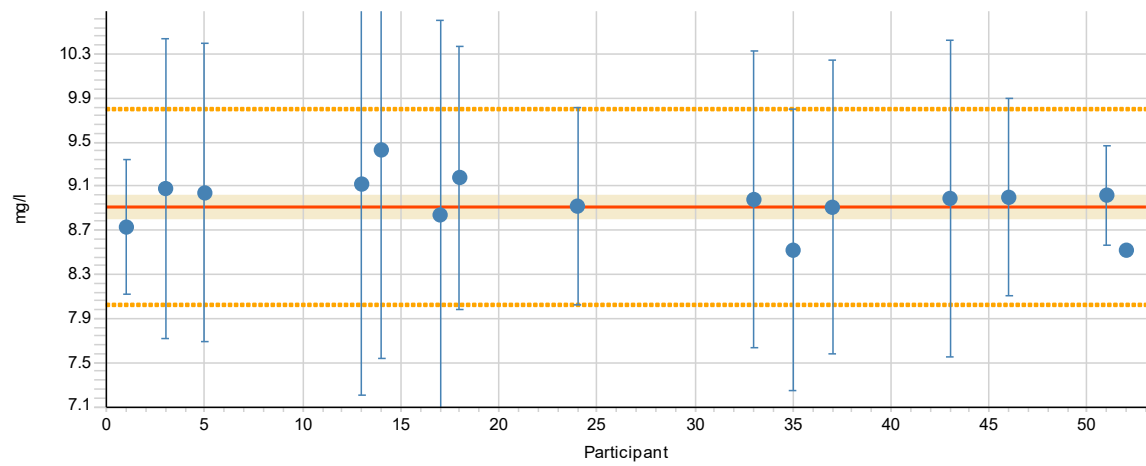


Measurand SS Sample A1K

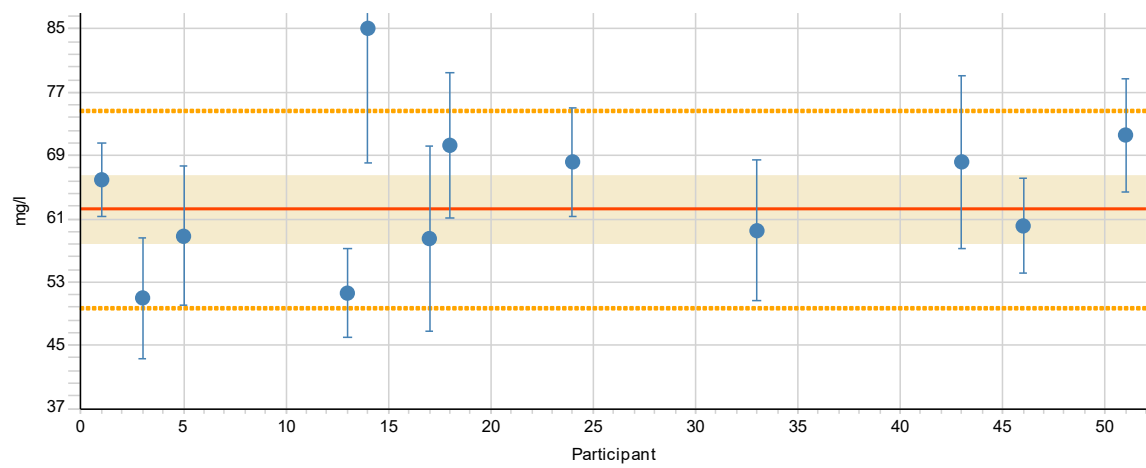




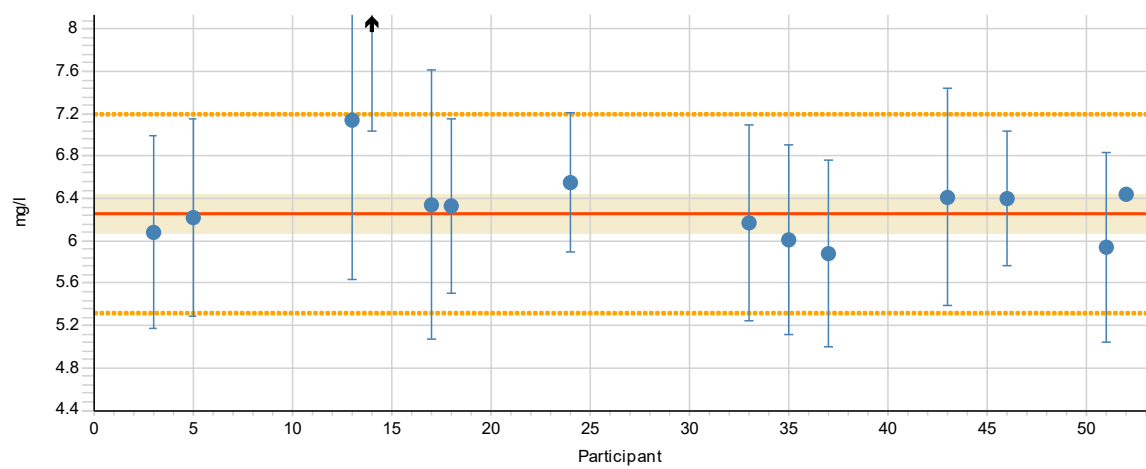
Measurand TOC Sample A1T



Measurand TOC Sample P3T



Measurand TOC Sample V4T



Liite 10. Yhteenveto z-arvoista

Summary of the z scores

Testisuure Measurand	Näyte Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	%
BOD ₇	A1B	S	.	S	S	.	S	S	.	S	S	.	.	S	S	S	.	.	S	92.0
	N2B	.	.	S	.	.	.	S	S	S	S	.	.	S	91.7
	P3B	S	.	S	.	.	S	S	.	S	S	.	.	S	S	S	.	.	S	95.2
	V4B	.	.	S	S	.	.	S	S	S	S	.	.	S	93.8
Ca	A1N	.	.	S	S	S	S	.	.	u	S	S	91.7
	P3N	.	.	S	S	U	S	.	.	u	S	S	81.8
	V4N	.	.	S	S	U	S	.	.	u	S	S	83.3
COD _{Cr}	A1CR	S	.	S	S	.	S	S	S	Q	S	S	.	S	S	S	.	S	S	.	.	.	S	S	94.4
	P3C	S	.	S	.	.	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	.	S	S	96.8
	V4C	.	.	S	S	.	.	S	S	.	.	S	.	S	S	S	.	S	S	.	.	.	S	S	100
COD _{Mn}	A1CM	.	.	S	.	S	.	S	S	S	S	S	.	S	S	94.4
	N2C	.	.	S	.	S	.	S	S	S	S	q	.	S	S	86.7
	V4C	.	.	S	.	S	.	S	Q	S	S	S	.	S	S	94.1
K	A1N	.	.	S	S	S	S	S	.	S	S	S	100
	P3N	.	.	S	S	U	S	S	.	S	S	S	83.3
	V4N	.	.	S	S	Q	S	S	.	S	S	S	92.3
Mg	A1N	.	.	S	S	S	S	.	.	S	S	S	100
	P3N	.	.	S	S	U	S	.	.	u	S	S	.	u	.	.	75.0
	V4N	.	.	S	S	Q	S	.	.	q	S	S	83.3
Na	A1N	.	.	S	S	S	S	S	.	S	S	S	87.5
	P3N	.	.	S	S	Q	S	S	.	S	S	S	94.4
	V4N	.	.	S	S	U	S	S	.	S	S	S	84.6
SS	A1K	S	.	S	S	S	S	S	S	.	S	u	q	S	S	S	S	Q	S	.	S	.	S	S	82.5
	P3K	S	S	S	.	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	u	S	.	S	.	.	.	97.1
	V4K	.	.	S	S	S	.	S	S	.	.	u	S	S	S	S	.	U	S	.	q	.	S	S	79.3
SS	N2K	.	.	S	.	S	.	S	.	.	.	q	.	S	S	S	.	u	S	.	q	.	.	S	76.2
TOC	A1T	S	.	S	.	S	S	S	.	.	S	S	100
	P3T	S	.	S	.	S	S	U	.	.	S	S	91.7
	V4T	.	.	S	.	S	S	U	.	.	S	S	92.9
%		100	100	100	100	100	100	100	100	75	100	57	89	72	93	95	100	64	100	100	50	0	100	100	
accredited		7		29		9		14					5	21	29	20		3	29	6	3				

Testisuure Measurand	Näyte Sample	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	%
BOD ₇	A1B	S	.	.	.	S	.	.	S	.	.	S	u	S	.	S	.	.	S	S	.	S	S	.	92.0
	N2B	S	S	u	S	.	S	.	.	91.7	
	P3B	S	.	.	.	Q	S	.	S	.	.	S	S	.	.	S	.	95.2
	V4B	S	S	.	.	S	U	S	.	S	.	.	93.8	
Ca	A1N	S	S	.	.	.	S	S	91.7
	P3N	S	S	S	81.8
	V4N	S	S	.	.	.	S	S	83.3
COD _{Cr}	A1CR	S	S	.	S	S	.	S	S	.	.	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	.	S	.	94.4
	P3C	S	S	.	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	.	S	.	96.8
	V4C	S	.	.	S	.	.	.	S	.	.	S	S	.	S	.	.	S	.	S	S	.	.	.	100
COD _{Mn}	A1CM	S	.	S	S	.	S	U	.	S	.	.	.	S	S	.	S	.	.	94.4
	N2C	S	.	S	S	U	S	.	S	.	.	86.7
	V4C	S	.	S	S	S	S	.	S	S	.	S	.	.	94.1
K	A1N	S	S	.	.	.	S	S	100
	P3N	Q	S	S	83.3
	V4N	S	S	.	.	.	S	S	92.3
Mg	A1N	S	S	.	.	.	S	S	100
	P3N	S	S	S	75.0
	V4N	S	S	.	.	.	S	S	83.3
Na	A1N	S	S	S	.	.	.	S	.	.	.	U	S	.	.	U	.	87.5
	P3N	S	S	.	.	.	S	.	.	.	S	S	.	S	S	.	.	S	.	94.4
	V4N	S	S	.	.	.	Q	S	84.6
SS	A1K	S	Q	.	S	S	.	S	.	.	S	S	S	S	U	.	U	S	S	S	S	S	S	.	82.5
	P3K	S	S	.	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	.	S	S	97.1
	V4K	S	.	.	S	.	.	.	Q	.	.	S	S	.	S	.	.	U	.	S	.	Q	.	S	79.3
SS	N2K	U	S	S	S	.	S	u	S	.	S	76.2
TOC	A1T	S	S	.	S	.	S	S	.	.	S	100
	P3T	S	S	S	.	.	S	91.7
	V4T	S	S	.	S	.	S	S	.	.	S	92.9
% accredited		93 28	83 3	100	100	83	100	100	83	100	100	100	62 15	100 11	94 9	83 6	100	71	89	100	89	89	88	100 6	

Liite 10 (3/3)

Testisuure Measurand	Näyte Sample	47	48	49	50	51	52	53		%
BOD ₇	A1B	.	<i>q</i>	.	<i>S</i>	.	.	S	.	92.0
	N2B	S	.	91.7
	P3B	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	S	.	95.2
	V4B	.	<i>S</i>	.	.	.	<i>S</i>	S	.	93.8
Ca	A1N	<i>S</i>	.	.	.	91.7
	P3N	<i>S</i>	.	.	.	81.8
	V4N	<i>S</i>	.	.	.	83.3
COD _{Cr}	A1CR	.	<i>S</i>	.	<i>Q</i>	.	<i>S</i>	S	.	94.4
	P3C	<i>Q</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	S	.	96.8
	V4C	.	<i>S</i>	.	.	.	<i>S</i>	S	.	100
COD _{Mn}	A1CM	94.4
	N2C	86.7
	V4C	94.1
K	A1N	<i>S</i>	.	.	.	100
	P3N	<i>S</i>	.	.	.	83.3
	V4N	<i>S</i>	.	.	.	92.3
Mg	A1N	<i>S</i>	.	.	.	100
	P3N	<i>S</i>	.	.	.	75.0
	V4N	<i>S</i>	.	.	.	83.3
Na	A1N	<i>S</i>	.	.	.	87.5
	P3N	<i>S</i>	.	.	.	<i>S</i>	.	.	.	94.4
	V4N	<i>S</i>	.	.	.	84.6
SS	A1K	.	<i>q</i>	S	<i>S</i>	.	<i>S</i>	S	.	82.5
	P3K	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	S	.	97.1
	V4K	.	<i>S</i>	S	.	.	<i>S</i>	S	.	79.3
SS	N2K	.	.	S	.	.	<i>S</i>	.	.	76.2
TOC	A1T	<i>S</i>	<i>S</i>	.	.	100
	P3T	<i>S</i>	.	.	.	91.7
	V4T	<i>S</i>	<i>S</i>	.	.	92.9
%		75	78	100	83	100	100	100		
accredited				3				10		

S - hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$), Q - kyseenalainen ($2 < z < 3$), q - kyseenalainen ($-3 < z < -2$),

U - ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$) ja u - ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), vastaavasti

lihavoitu - akkreditoitu, kursivi - akkreditoimaton

% - hyväksyttävien tulosten prosenttiosuus

Hyväksyttävät kaikista, %: 91 akkreditoituista, %: 96 akkreditoimattomista, %: 83

S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), Q - questionable ($2 < z < 3$), q - questionable ($-3 < z < -2$),

U - unsatisfactory ($z \geq 3$), and u - unsatisfactory ($z \leq -3$), respectively

bold - accredited, italics - non-accredited, normal - unknown

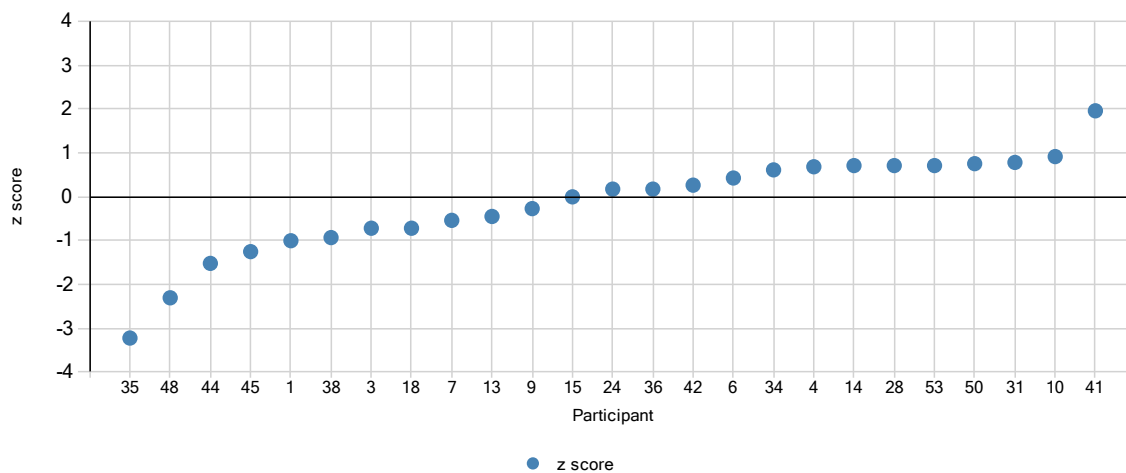
% - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % in all: 91 % in accredited: 96 % in non-accredited: 83

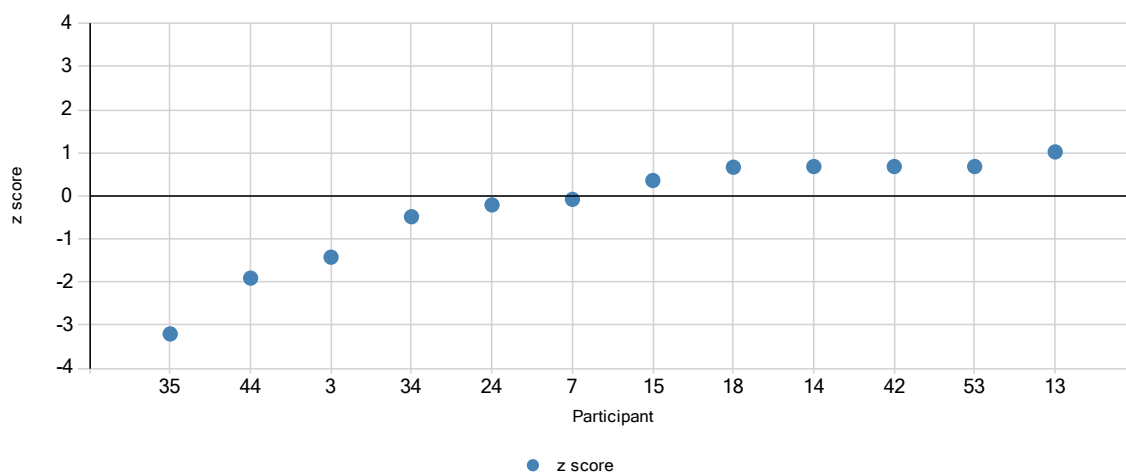
Liite II. z-arvot suuruusjärjestyksessä

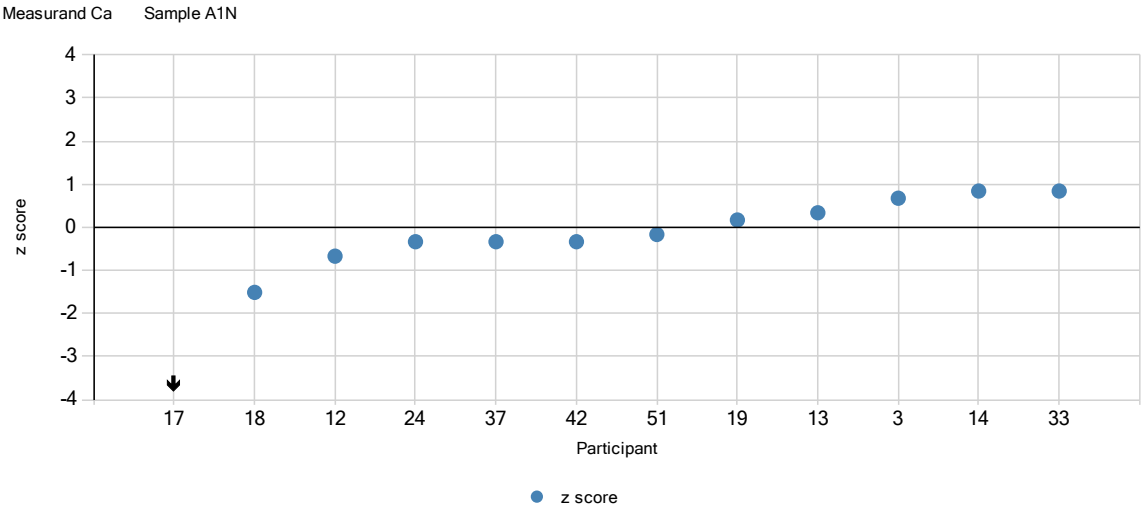
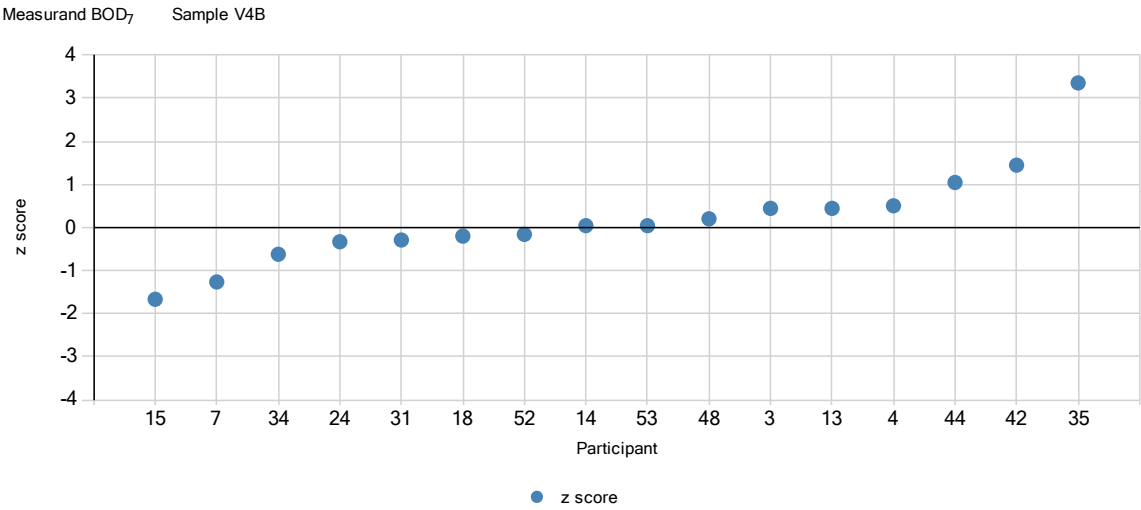
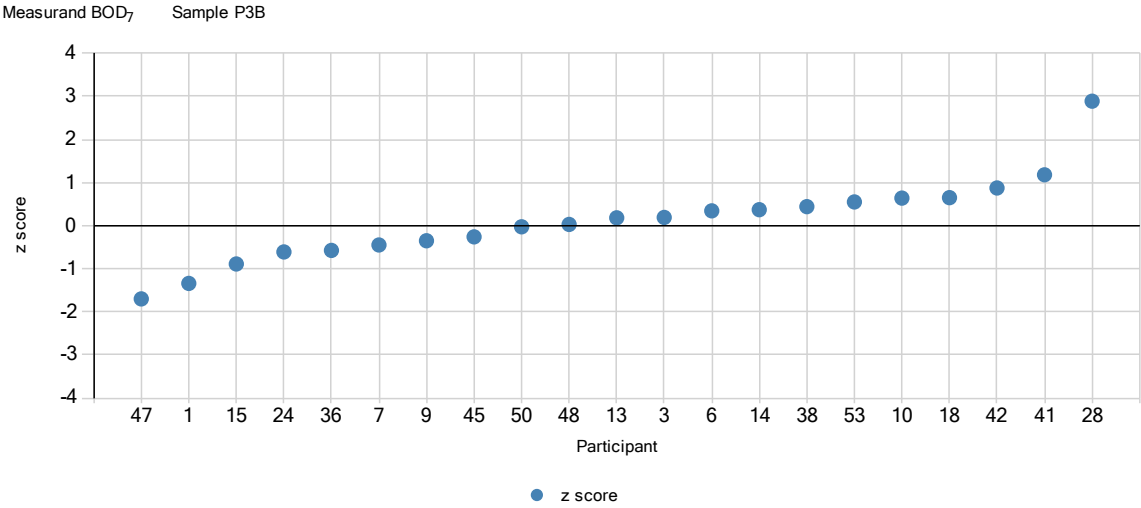
z scores in ascending order

Measurand BOD₇ Sample A1B

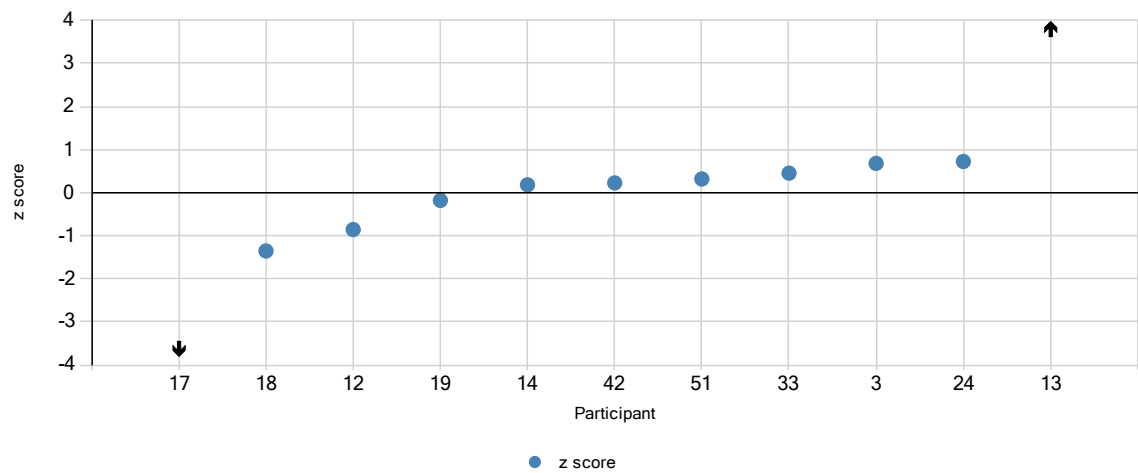


Measurand BOD₇ Sample N2B

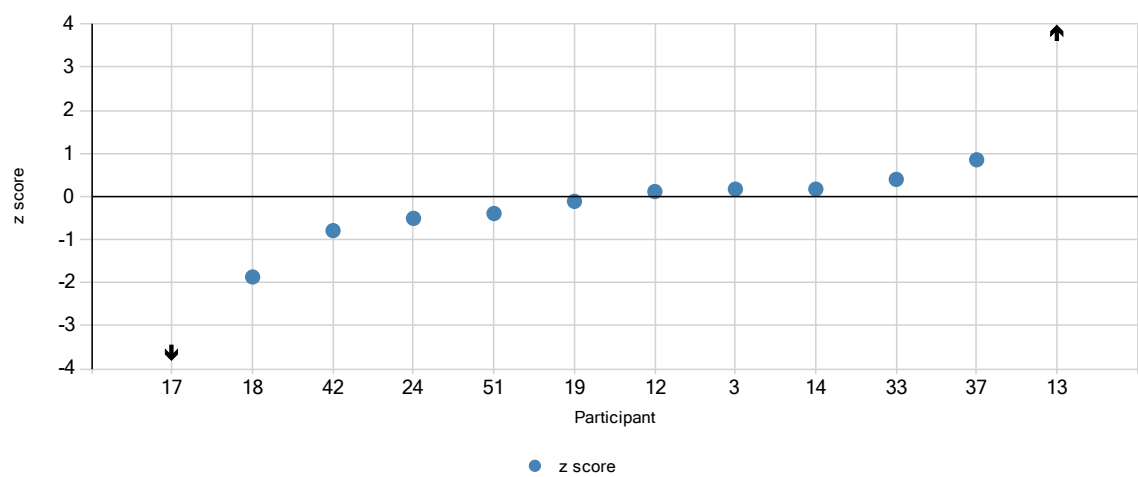




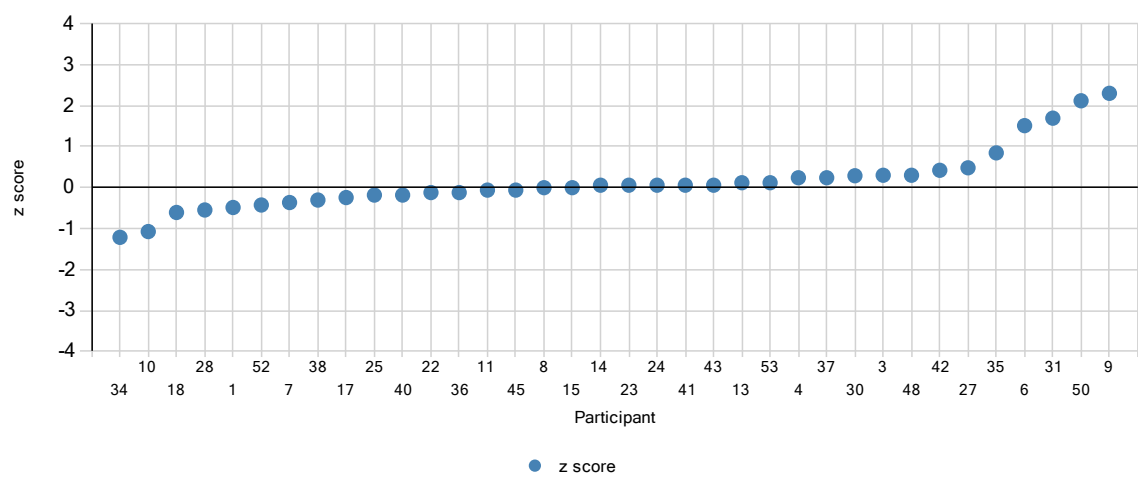
Measurand Ca Sample P3N

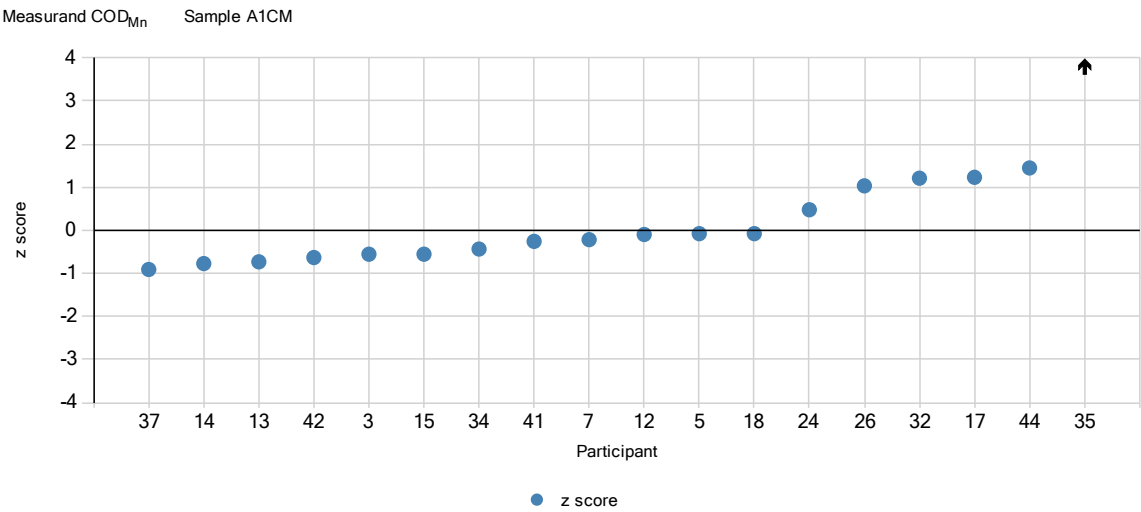
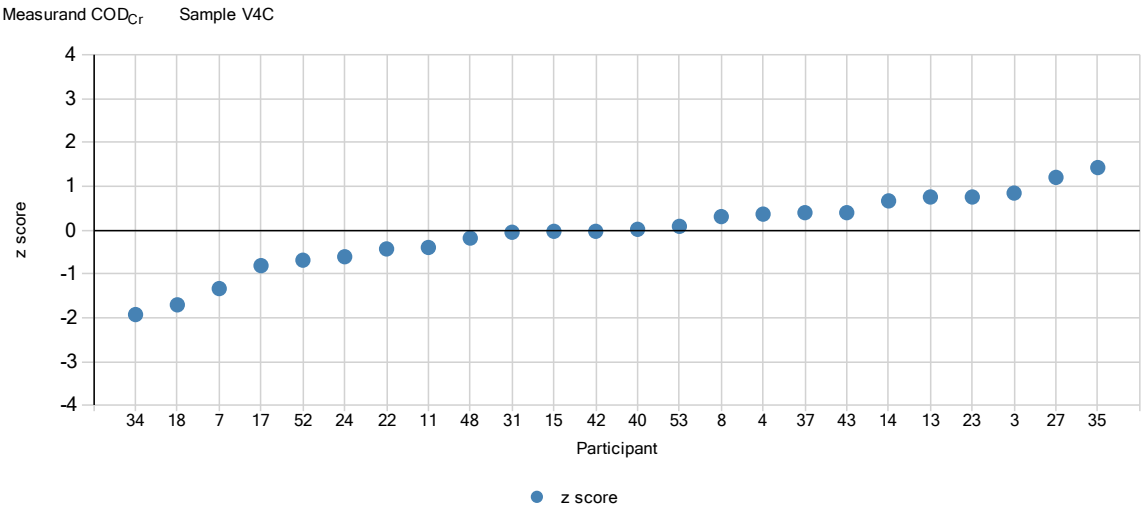
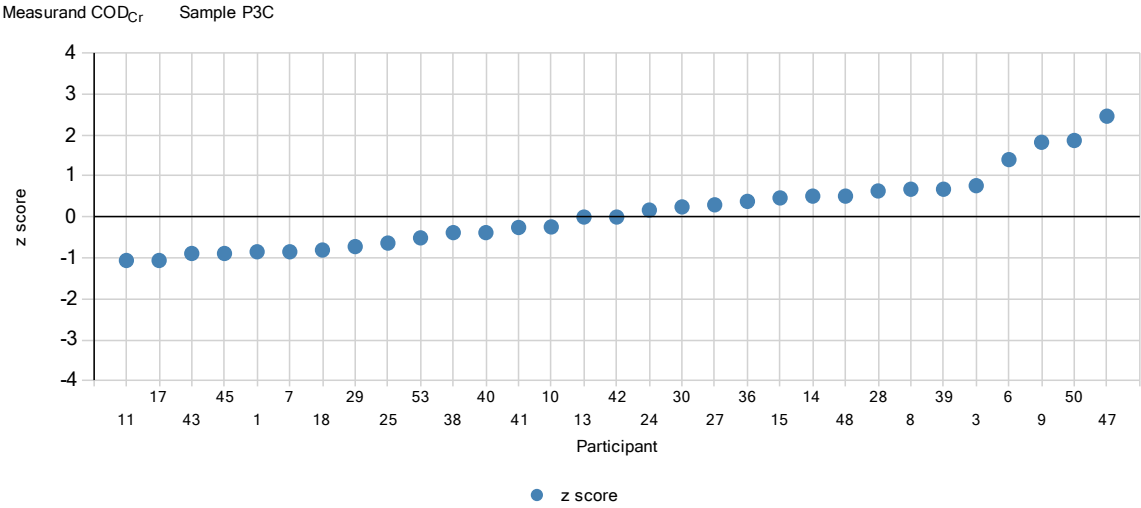


Measurand Ca Sample V4N

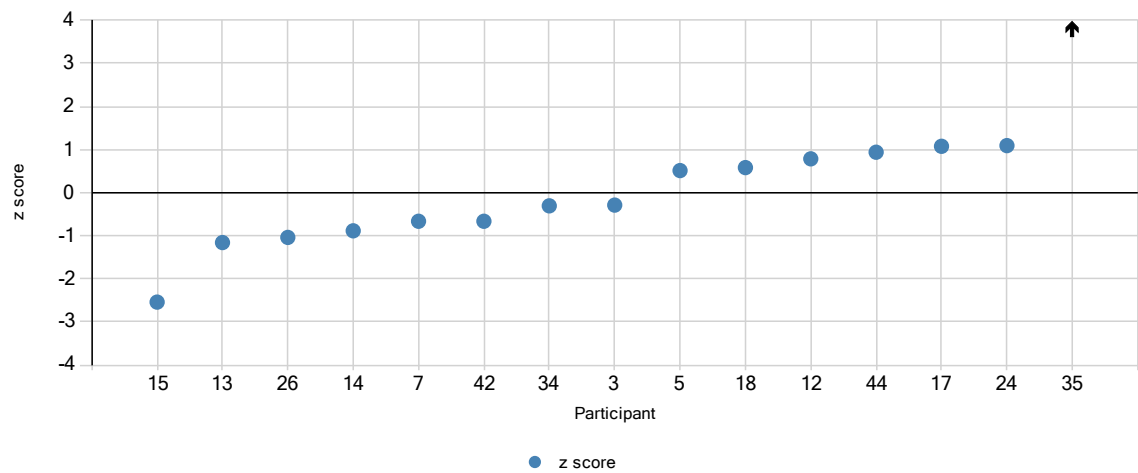


Measurand COD_{Cr} Sample A1CR

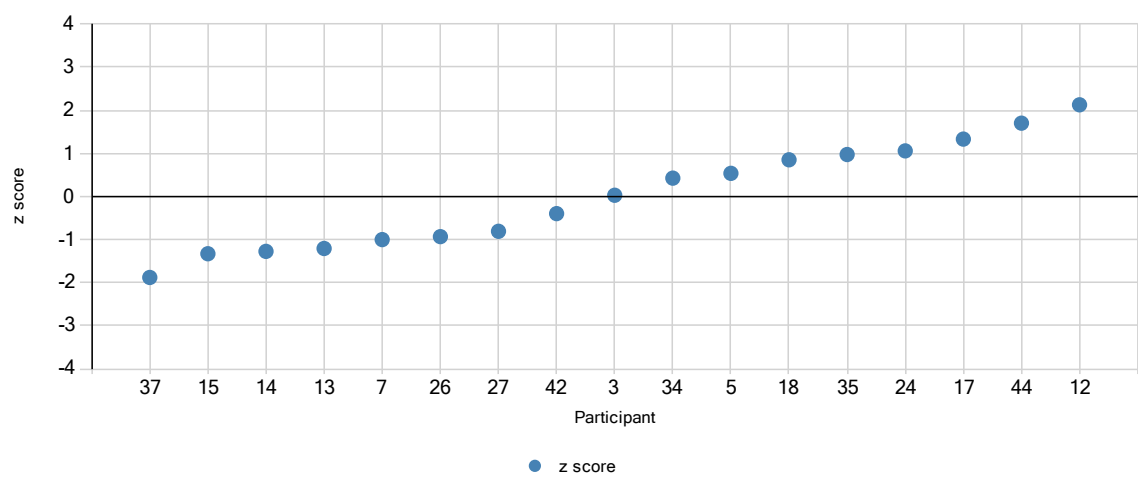




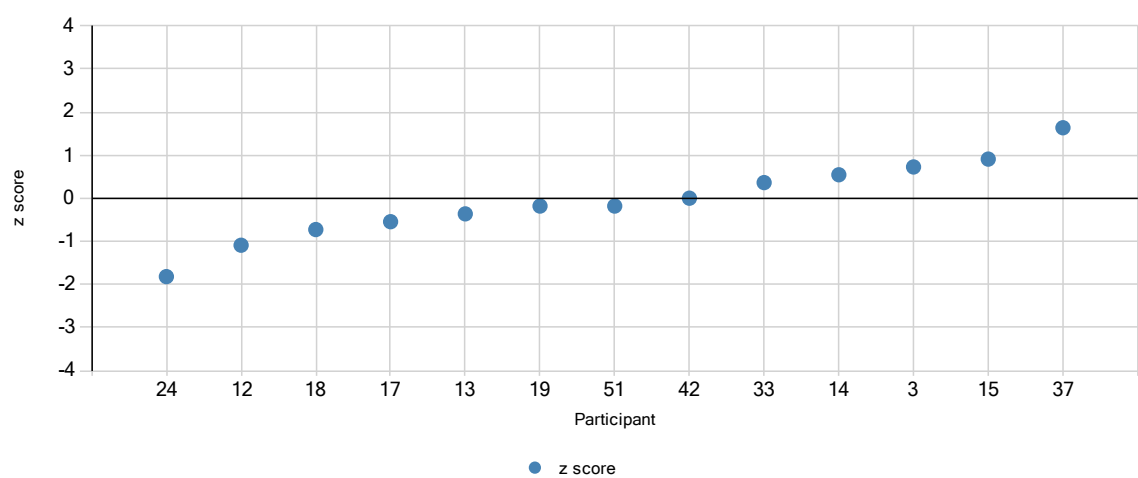
Measurand COD_{Mn} Sample N2C

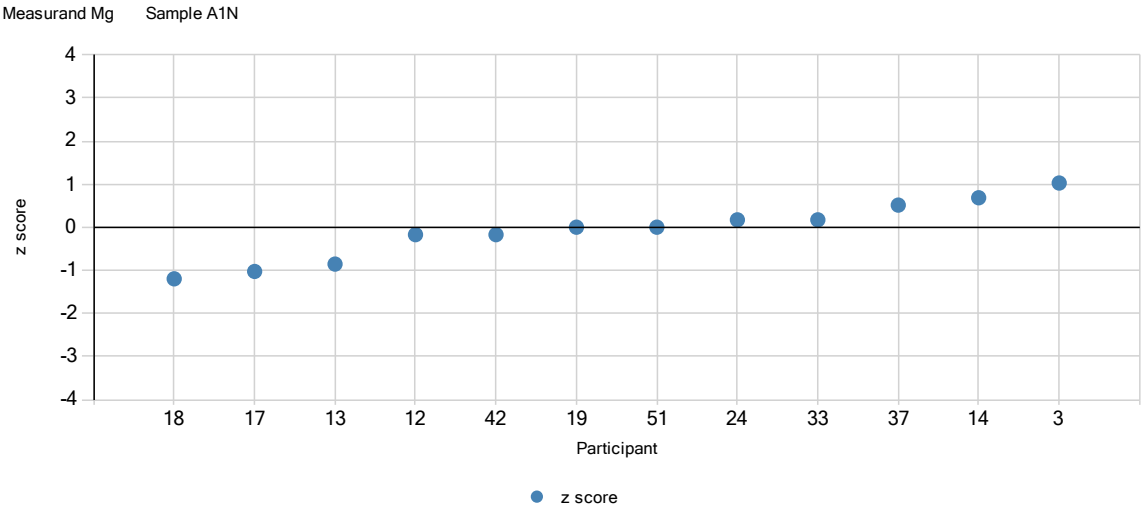
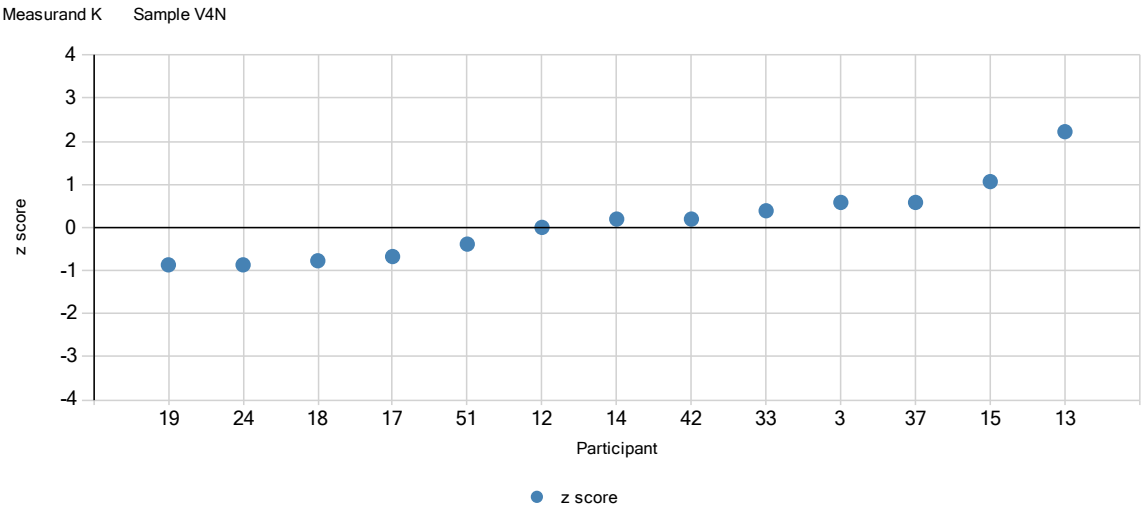
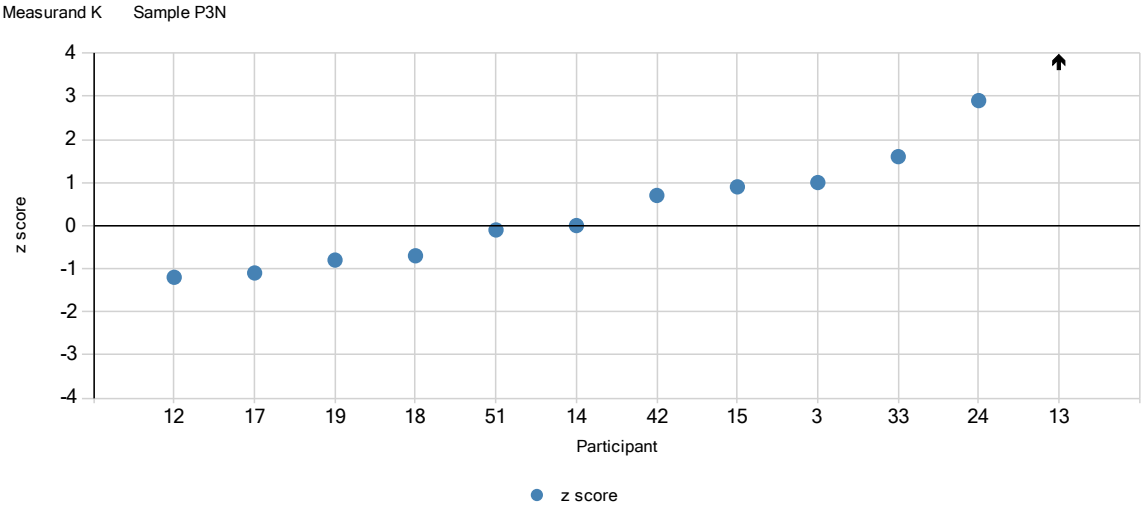


Measurand COD_{Mn} Sample V4C

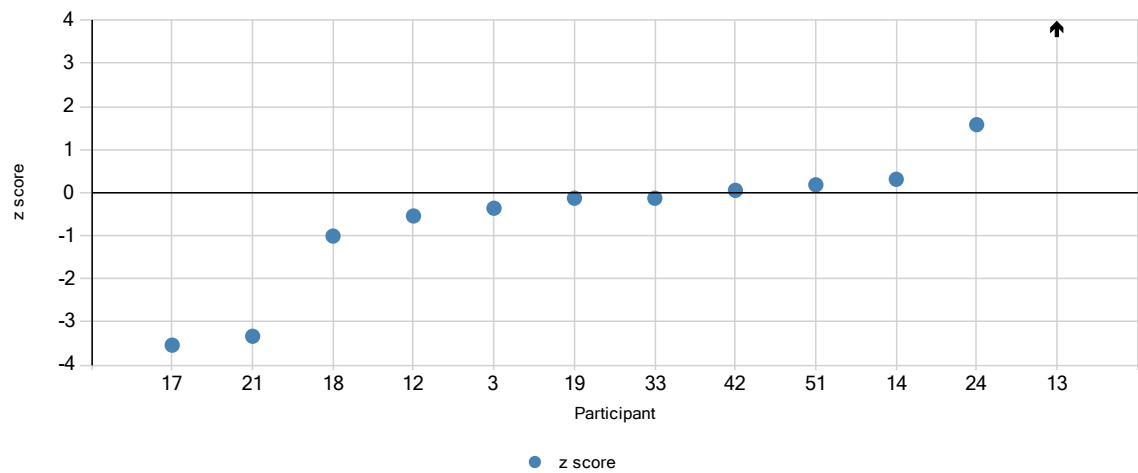


Measurand K Sample A1N

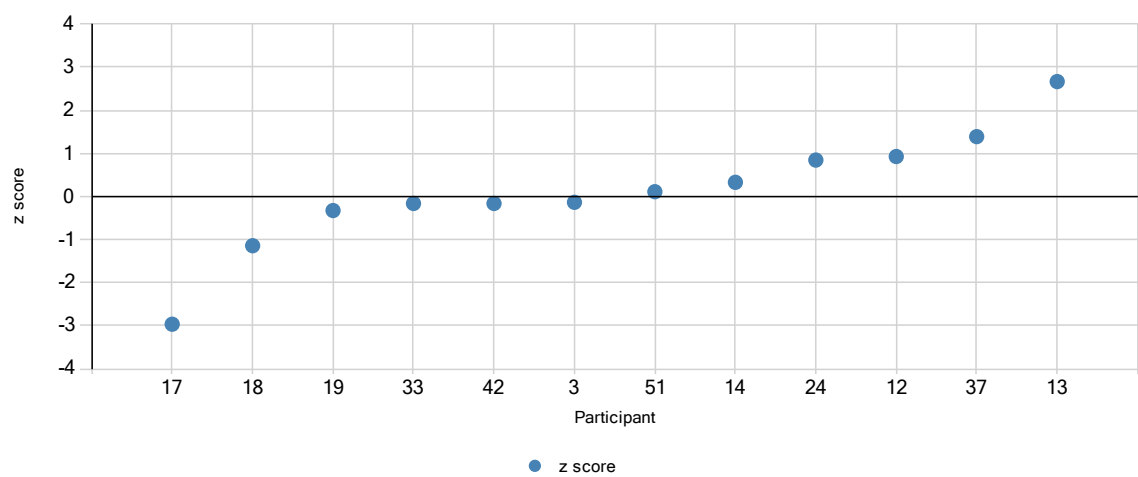




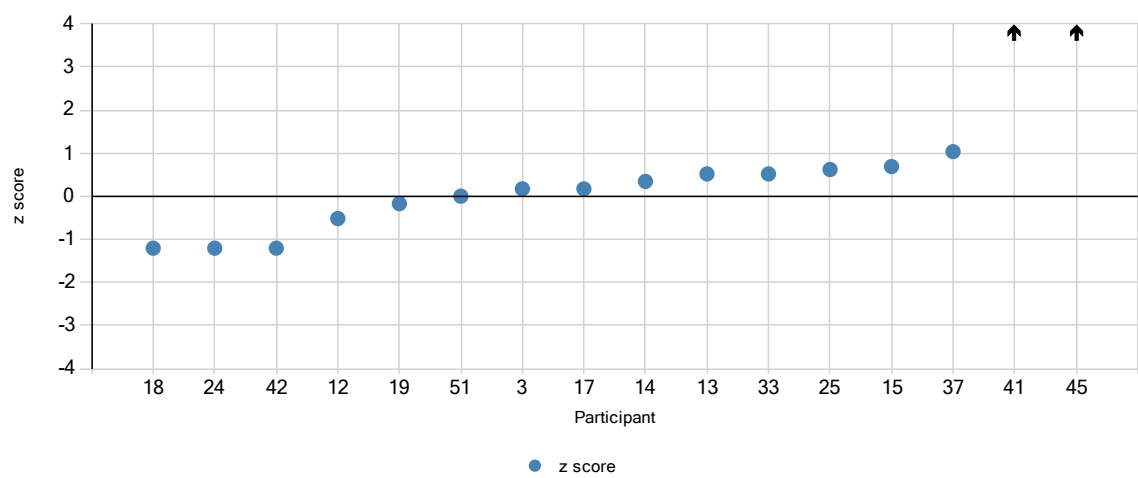
Measurand Mg Sample P3N

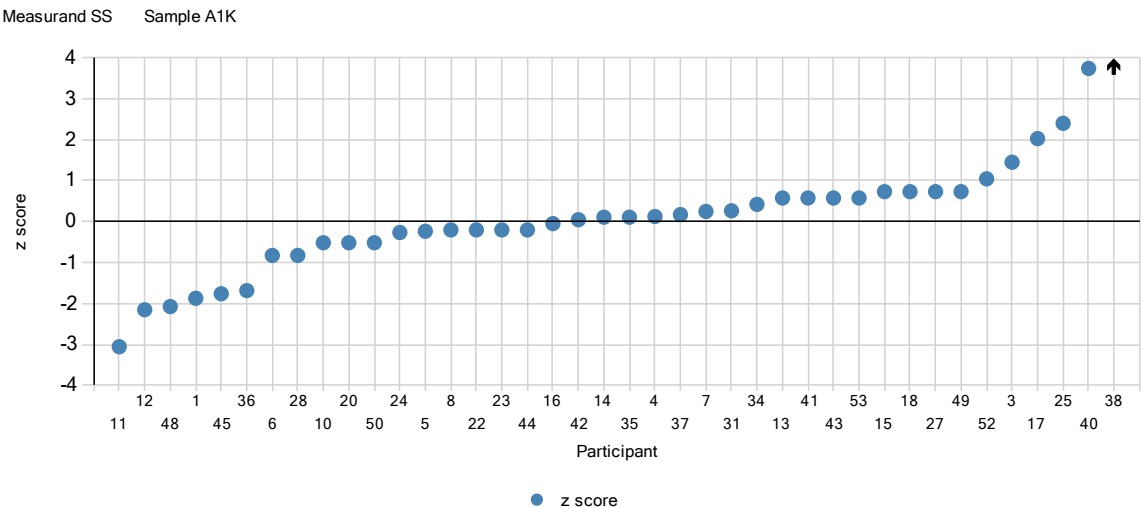
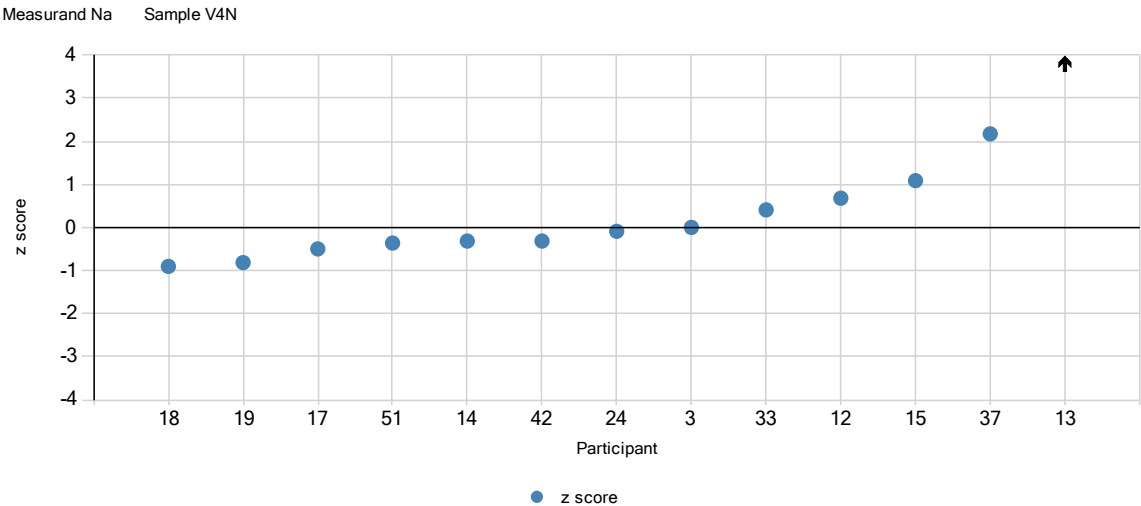
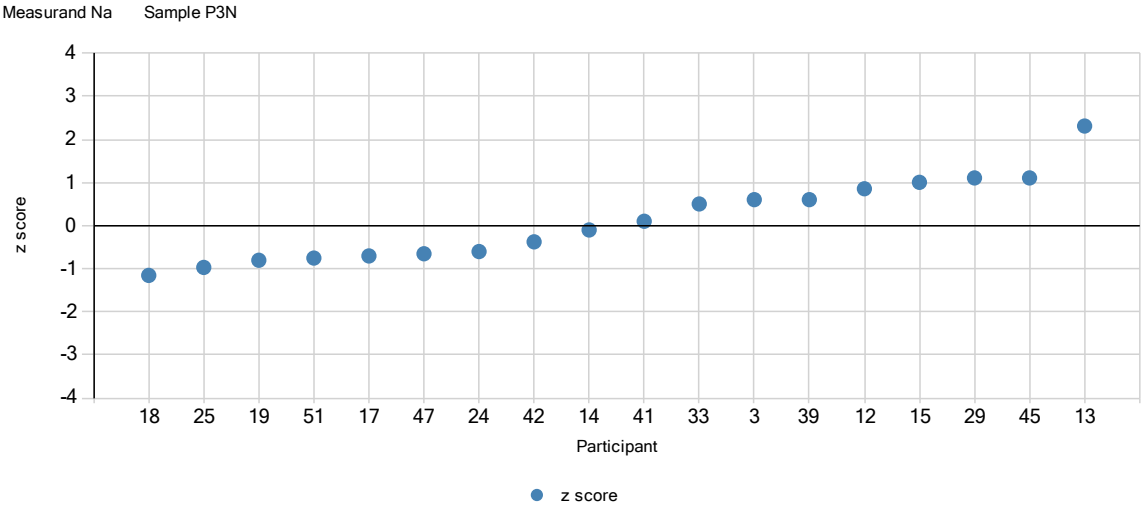


Measurand Mg Sample V4N

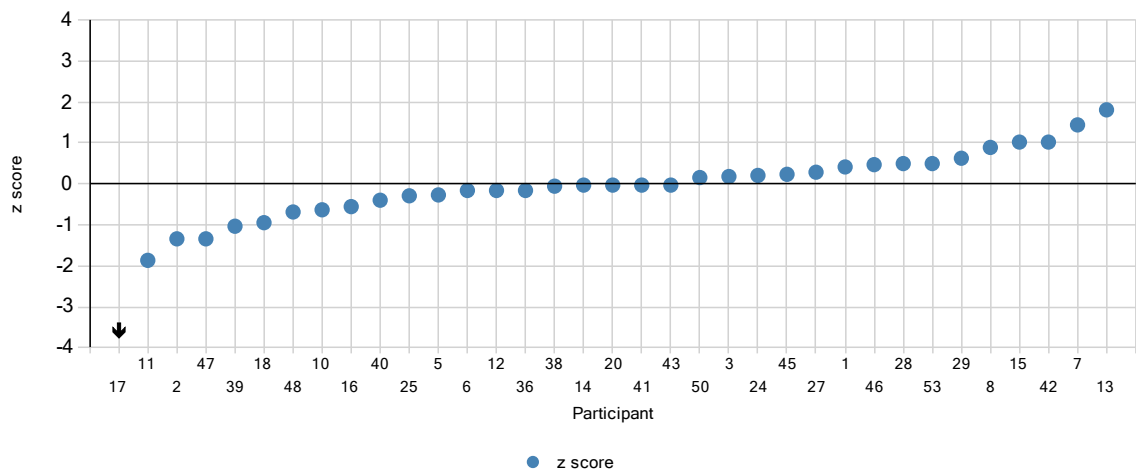


Measurand Na Sample A1N

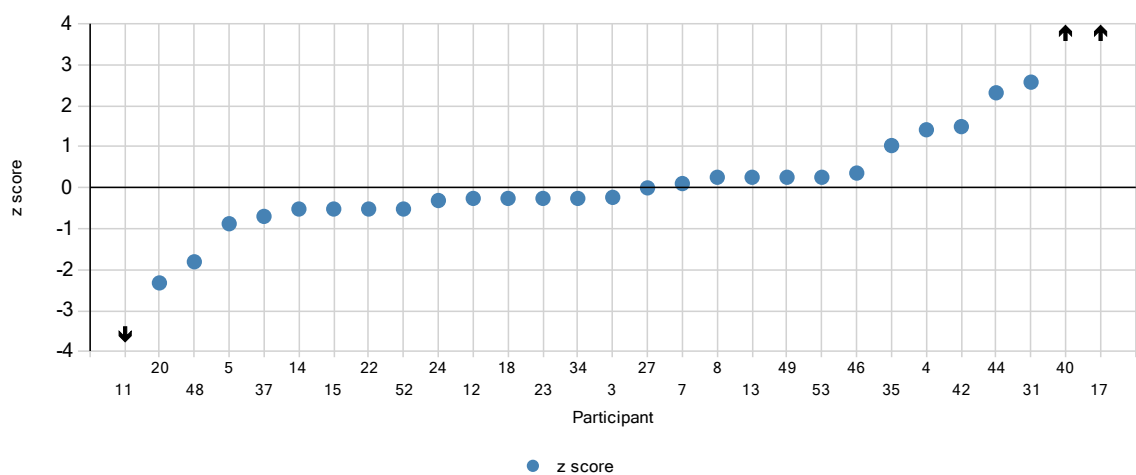




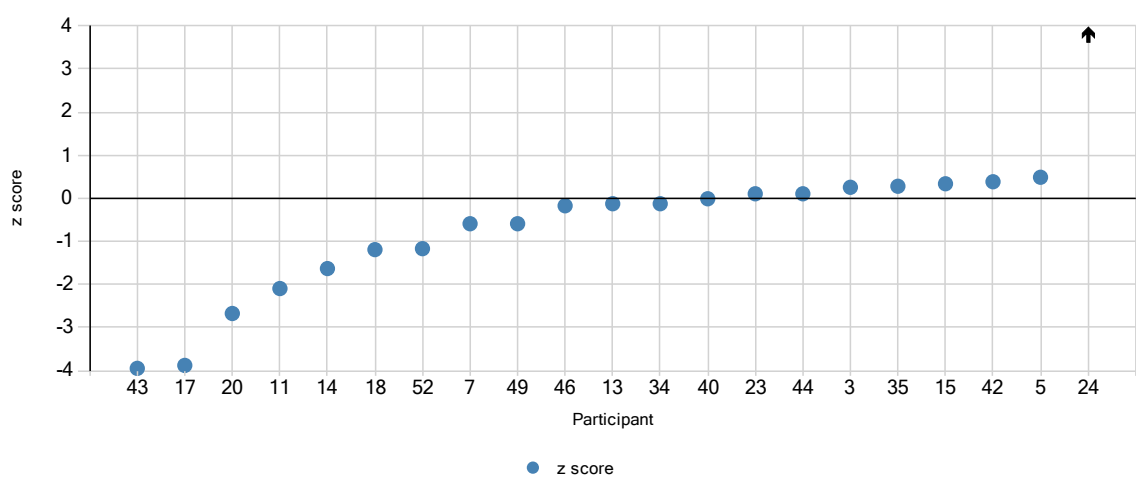
Measurand SS Sample P3K

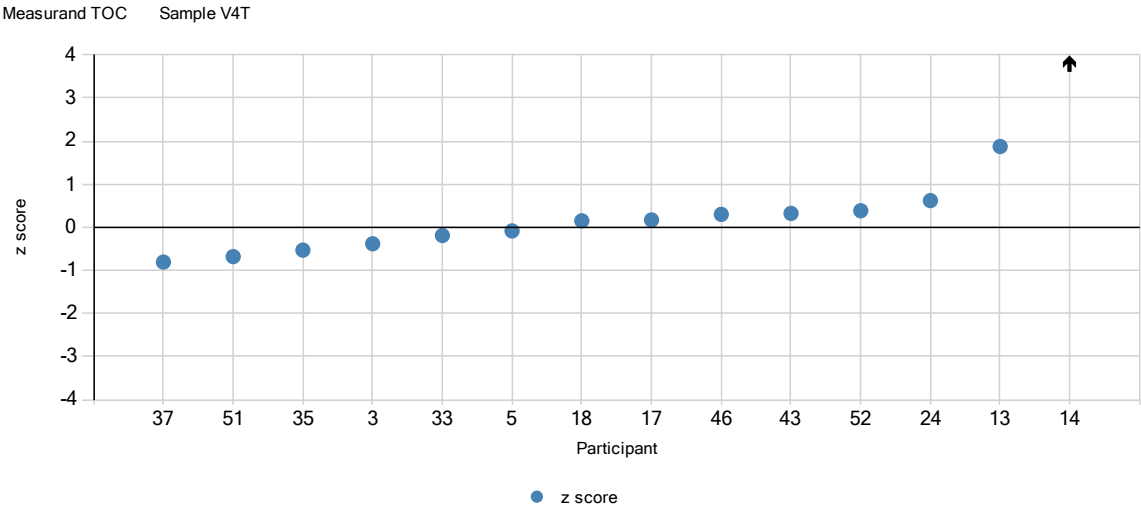
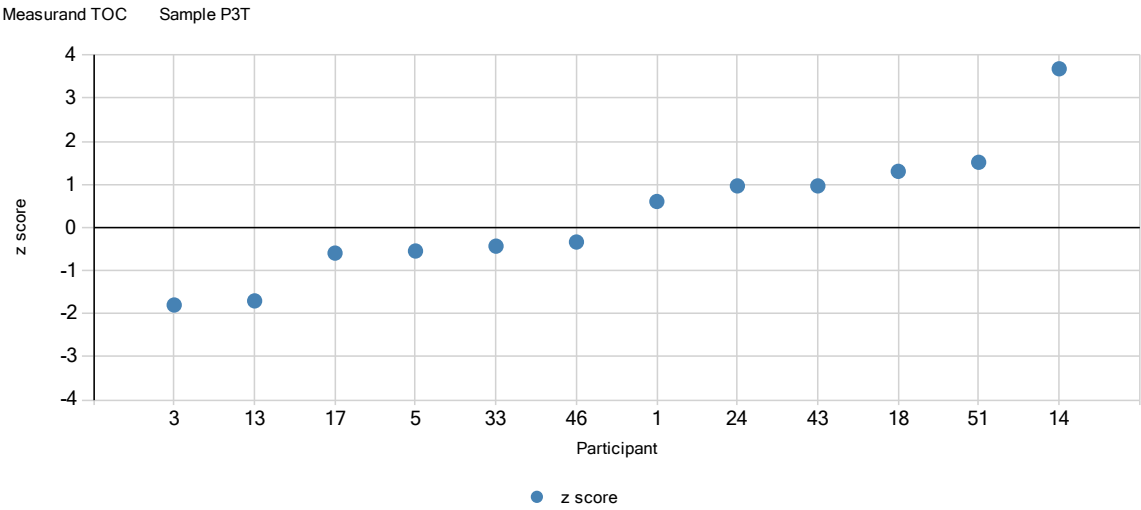
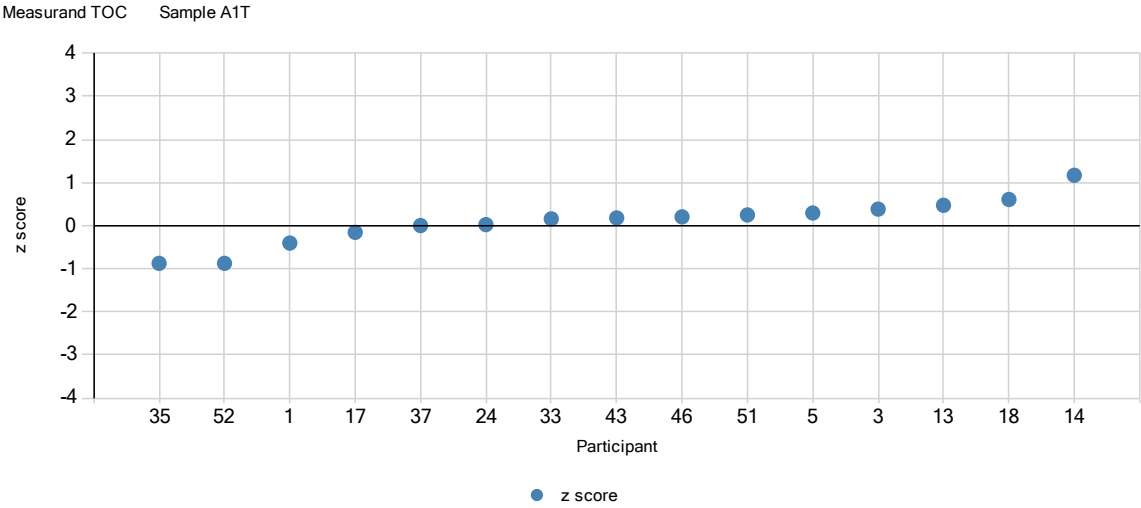


Measurand SS Sample V4K



Measurand SS Sample N2K



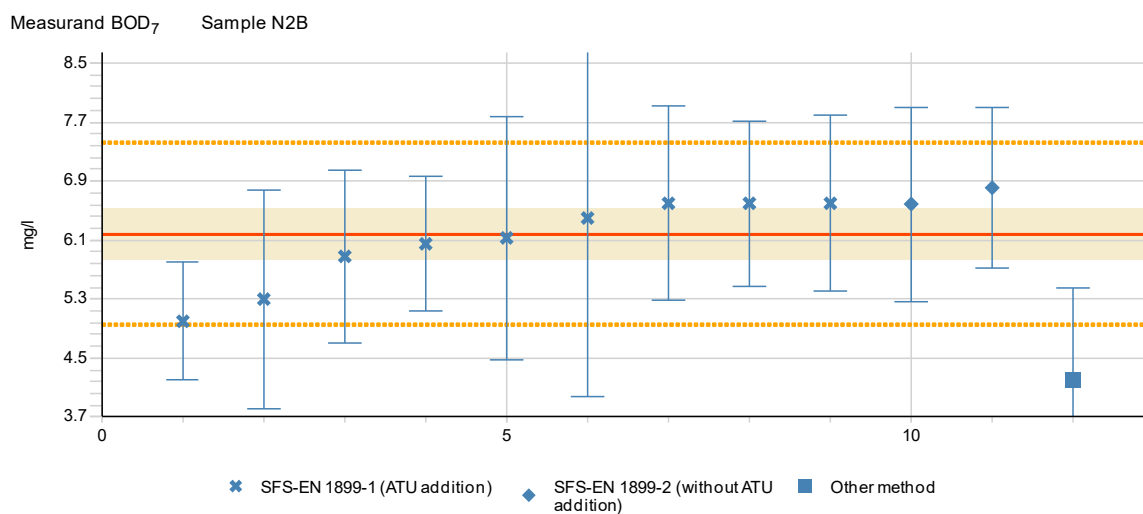
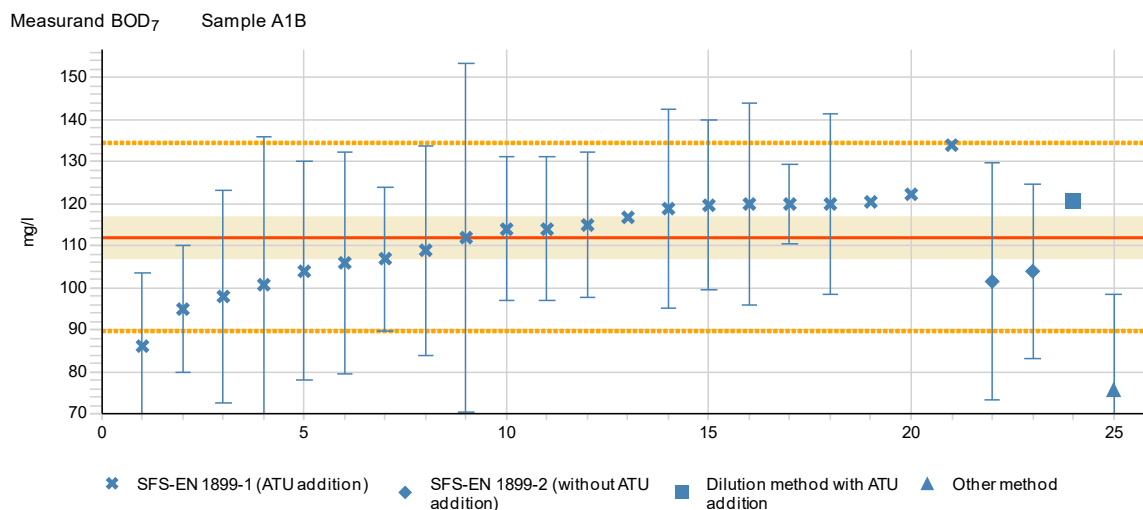


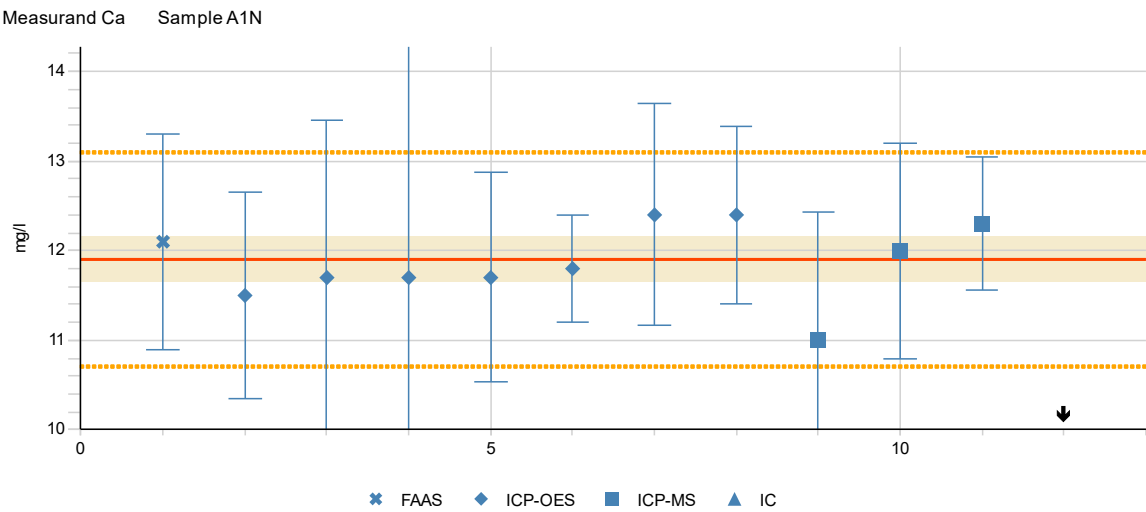
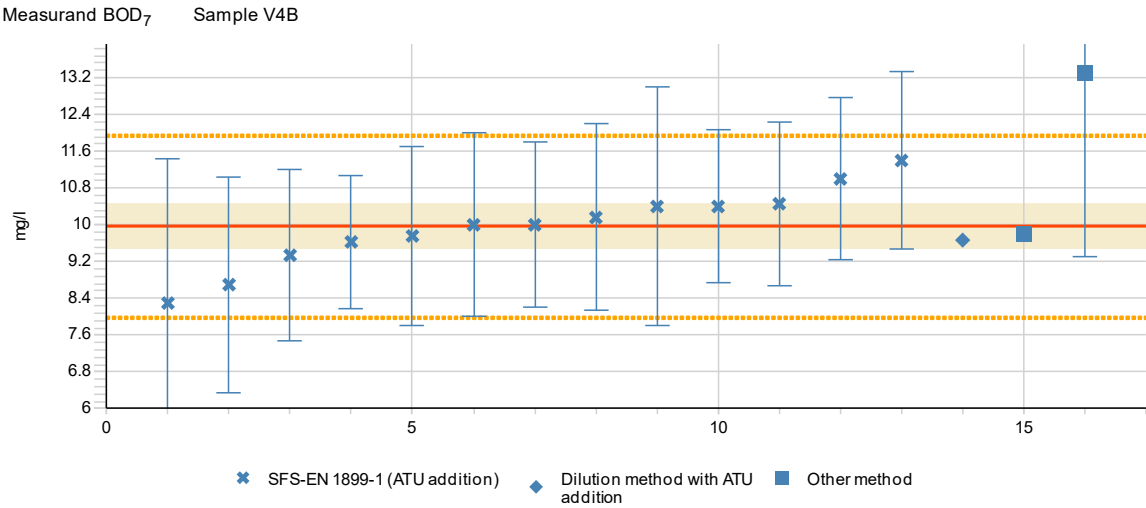
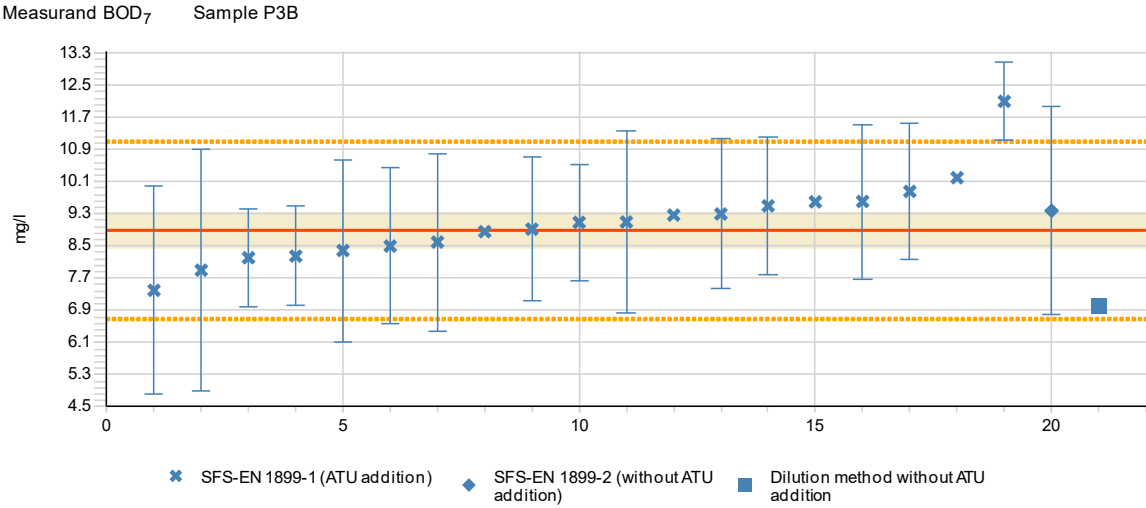
Liite 12. Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset

Results grouped according to the methods

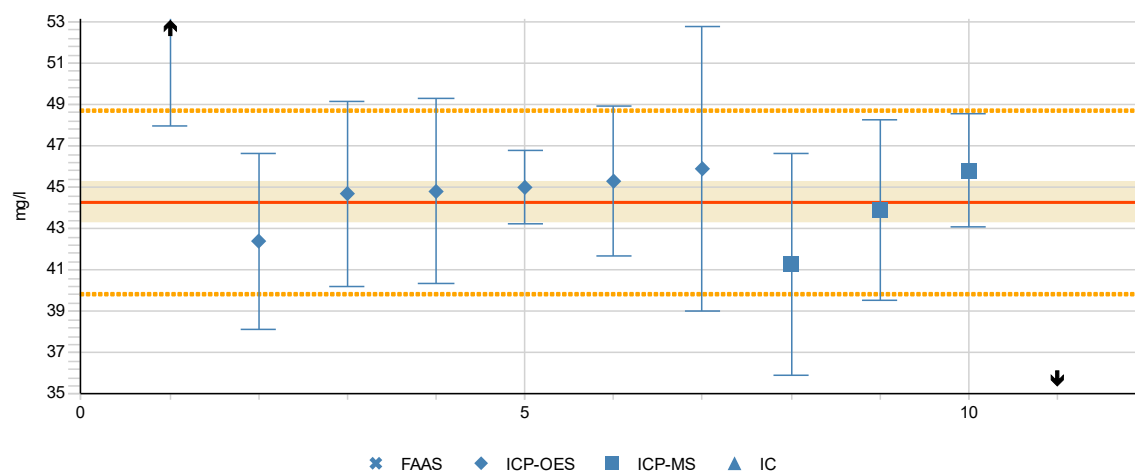
Kuvien selitystekstit löytyvät liitteestä 9.

The explanations for the figures are described in the Appendix 9.

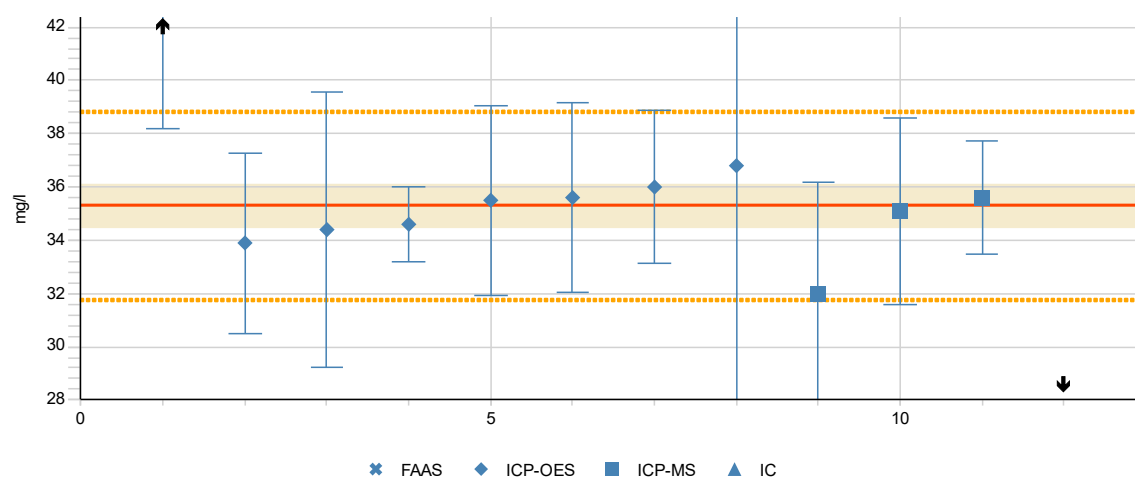
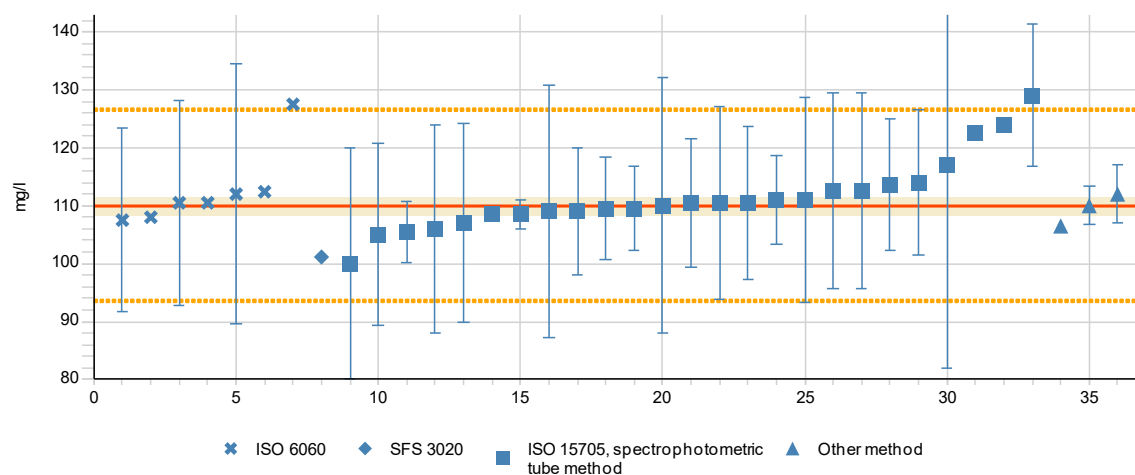


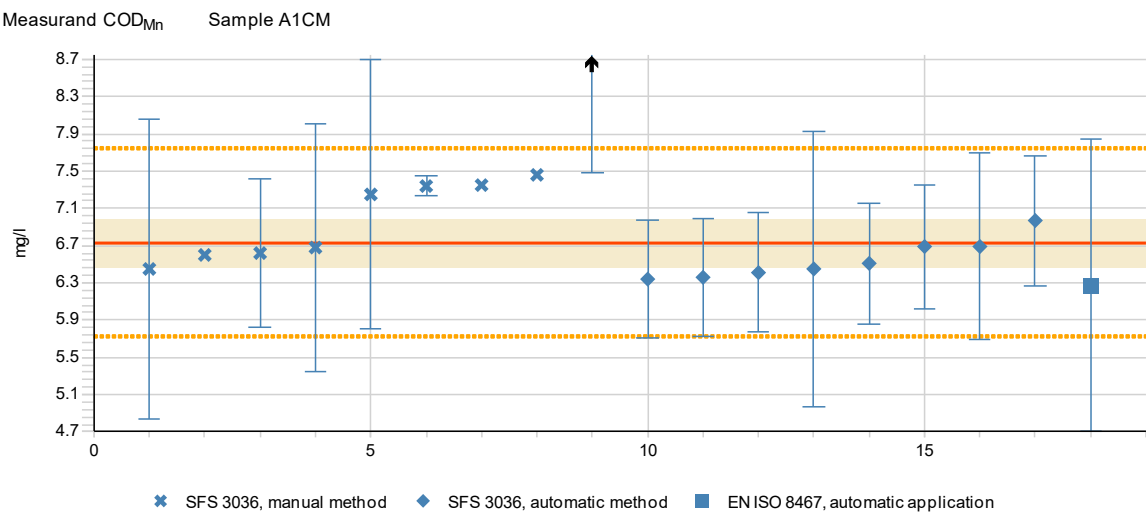
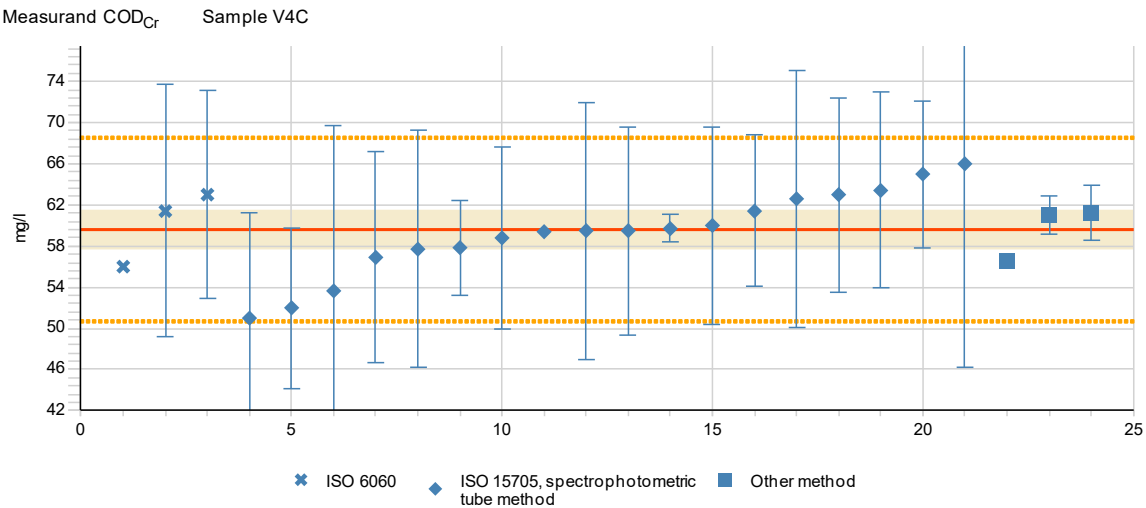
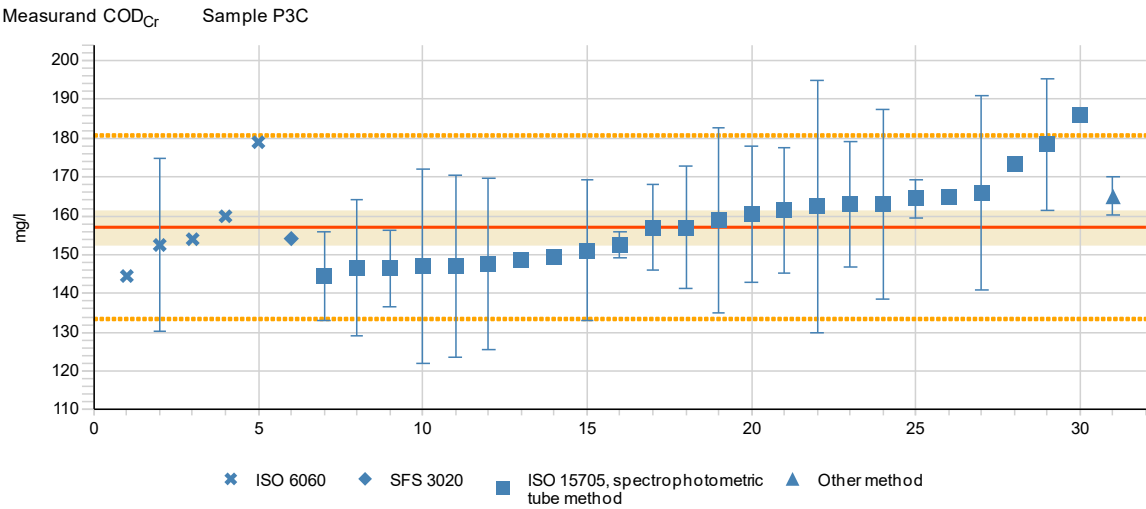


Measurand Ca Sample P3N

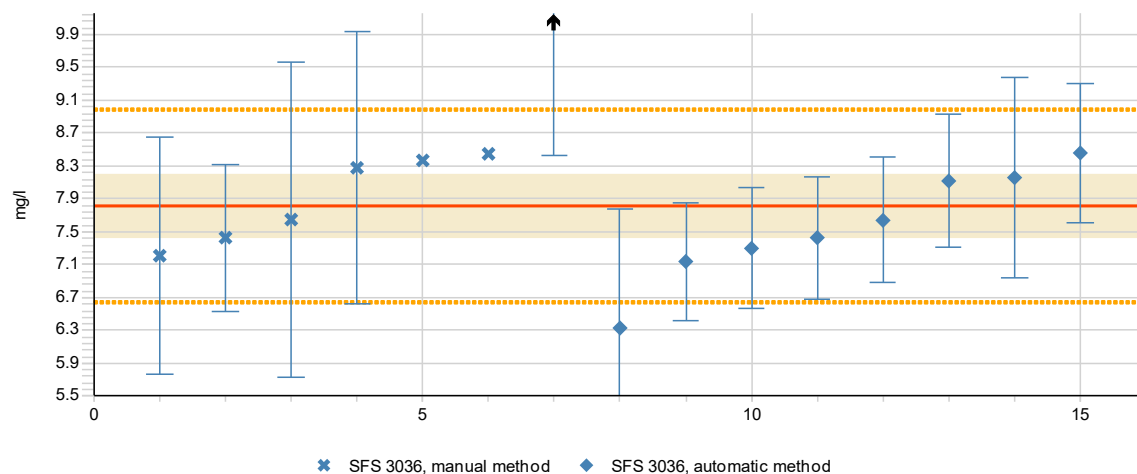


Measurand Ca Sample V4N

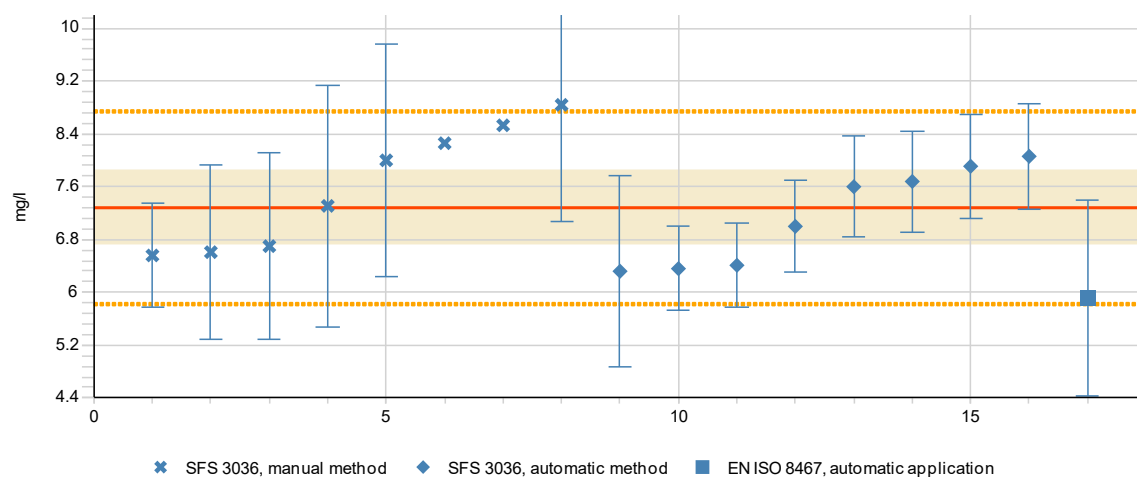

Measurand COD_{Cr} Sample A1CR




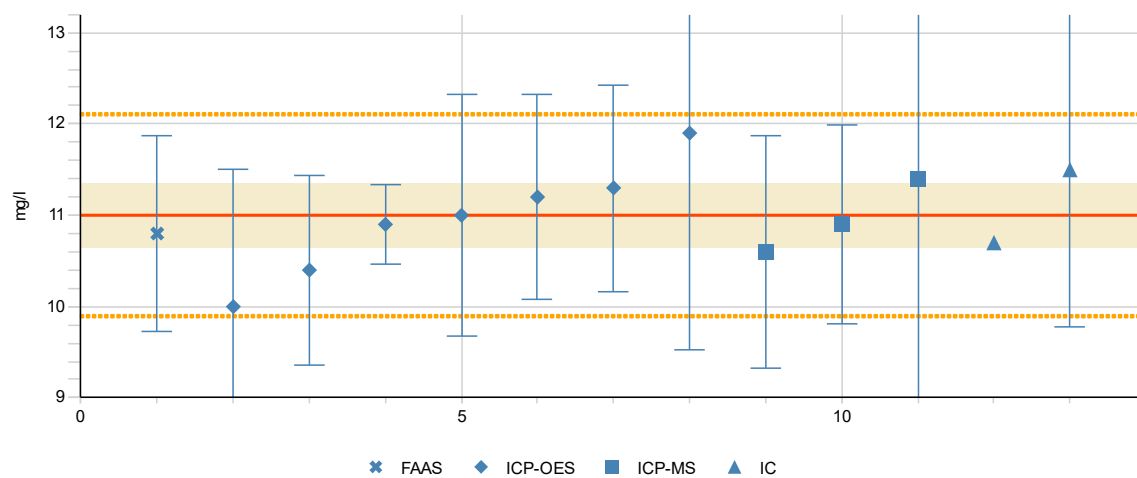
Measurand COD_{Mn} Sample N2C

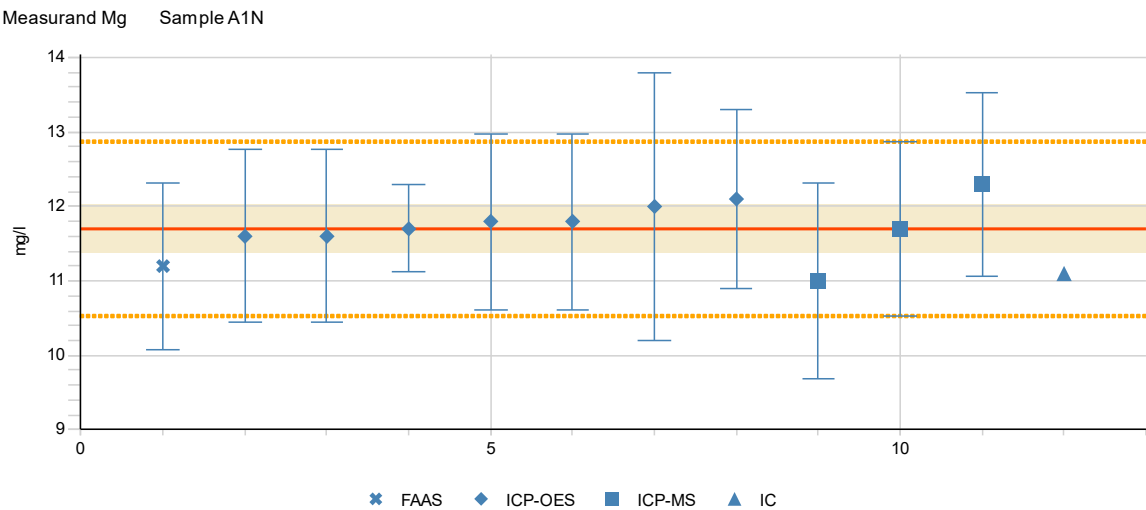
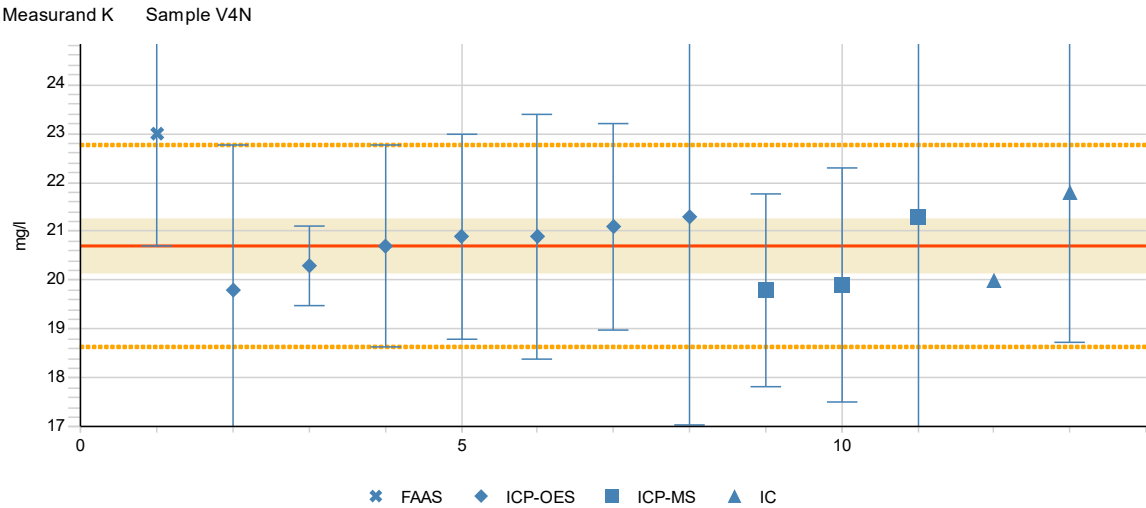
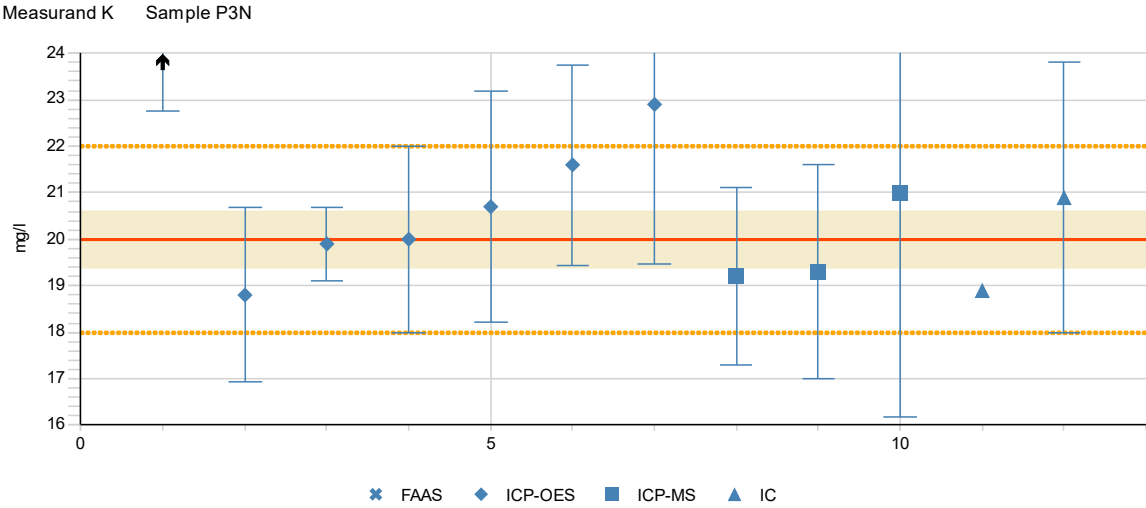


Measurand COD_{Mn} Sample V4C

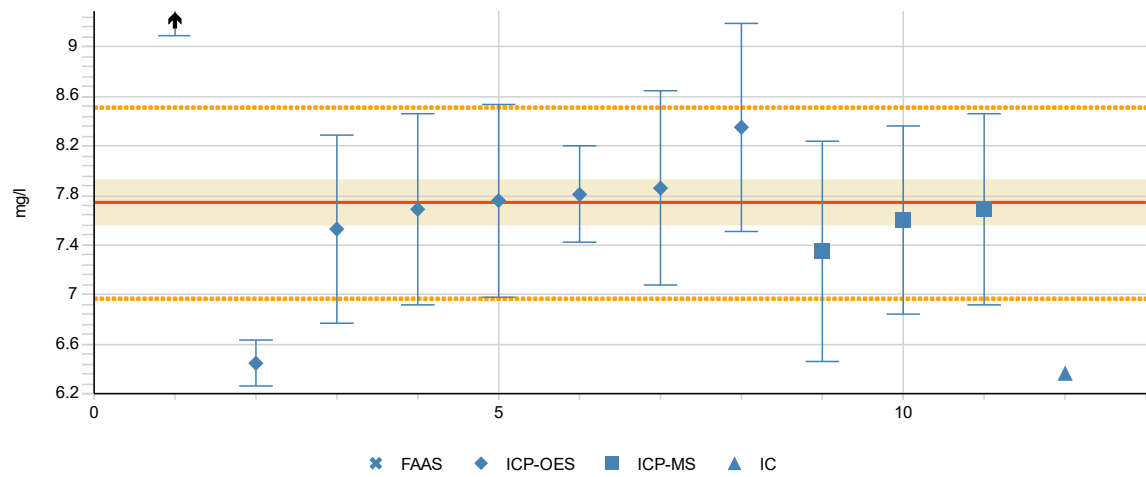


Measurand K Sample A1N

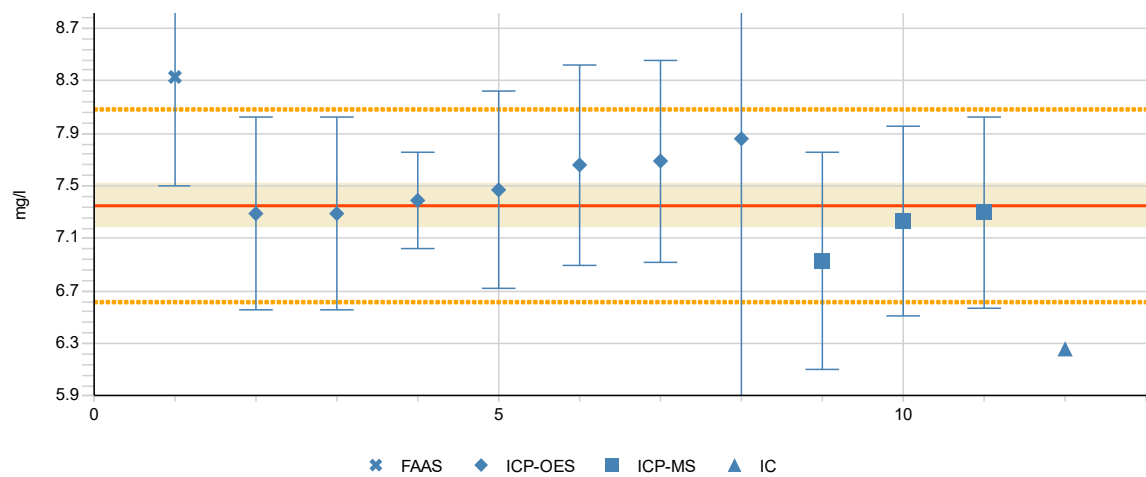




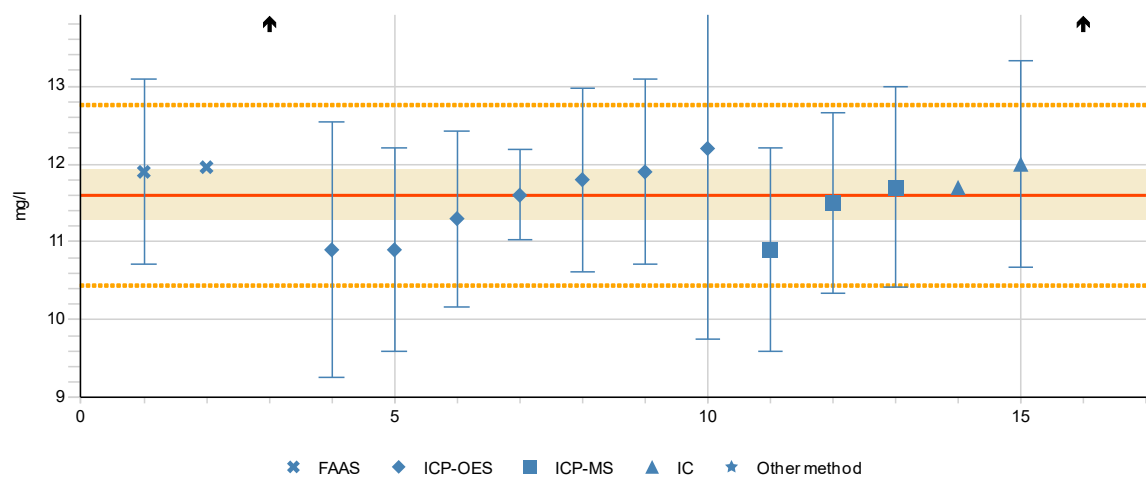
Measurand Mg Sample P3N

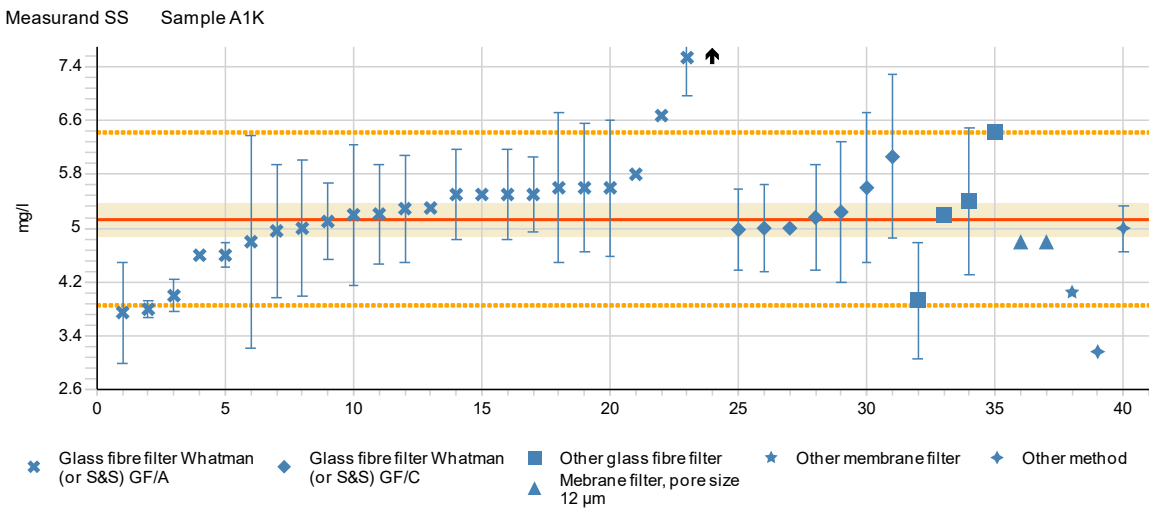
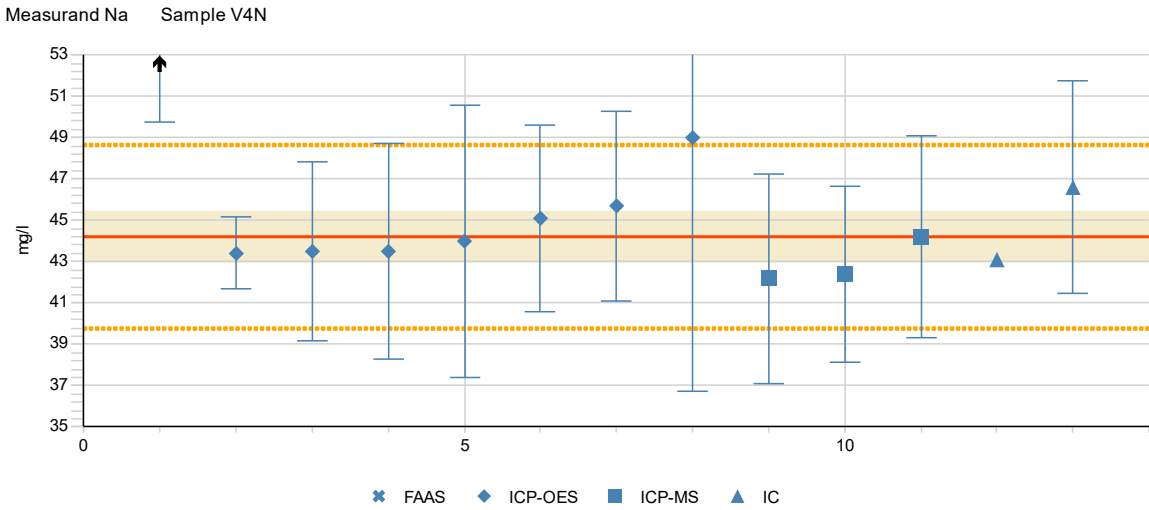
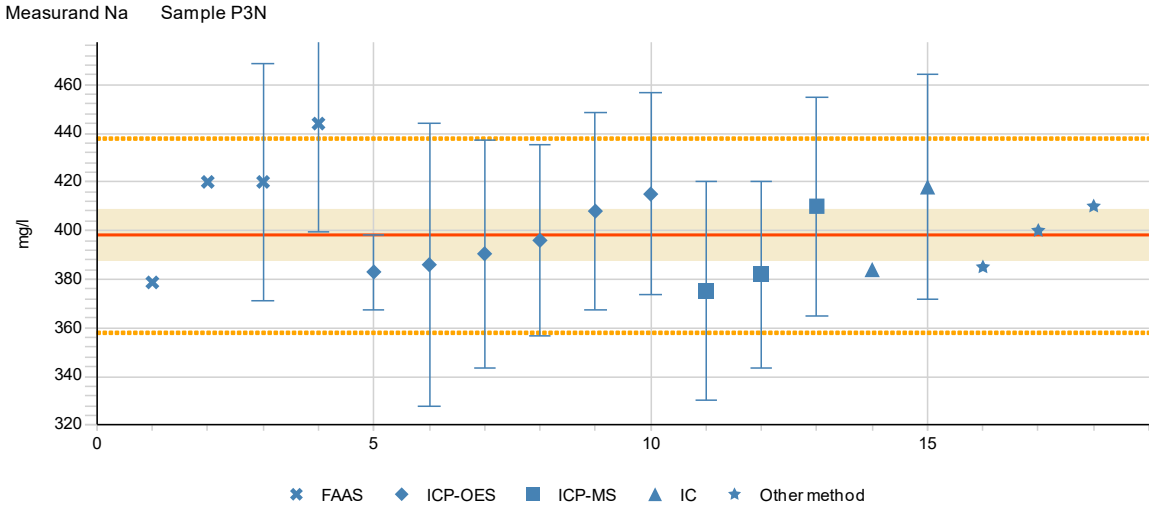


Measurand Mg Sample V4N

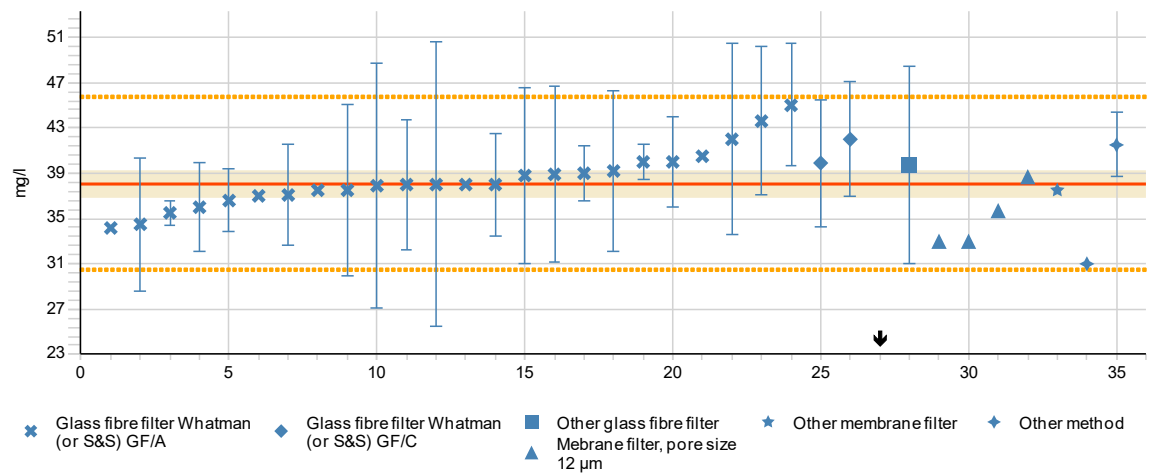


Measurand Na Sample A1N

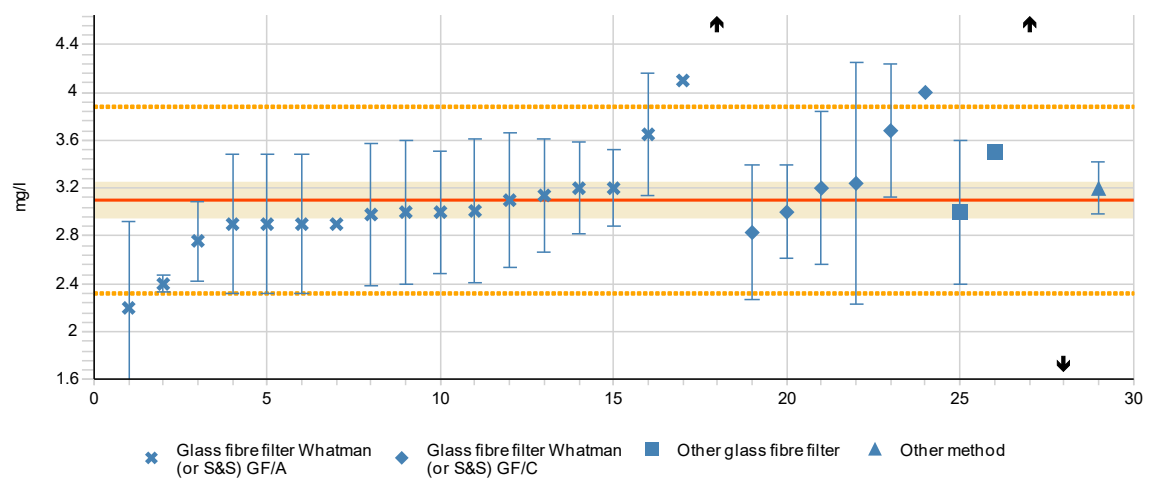




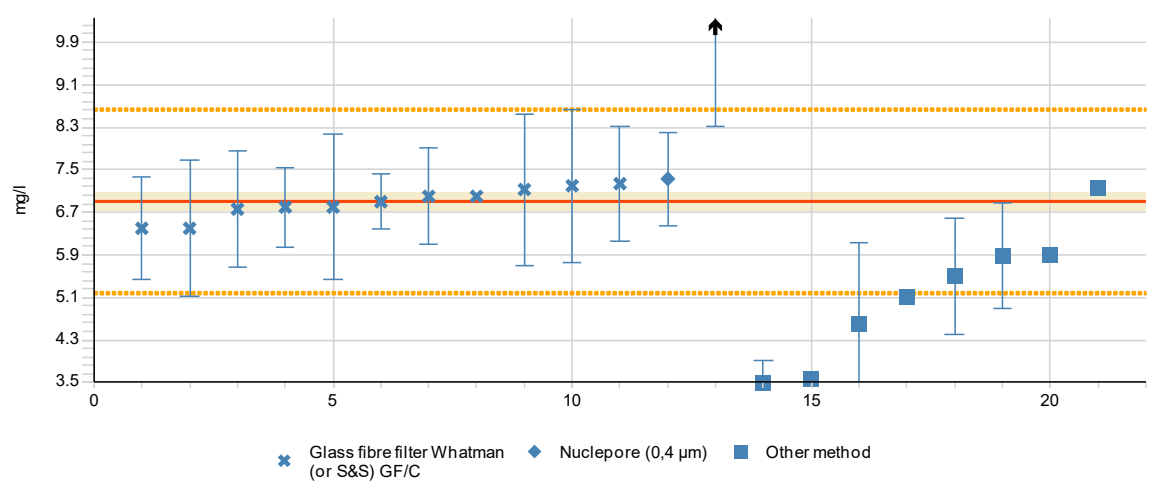
Measurand SS Sample P3K

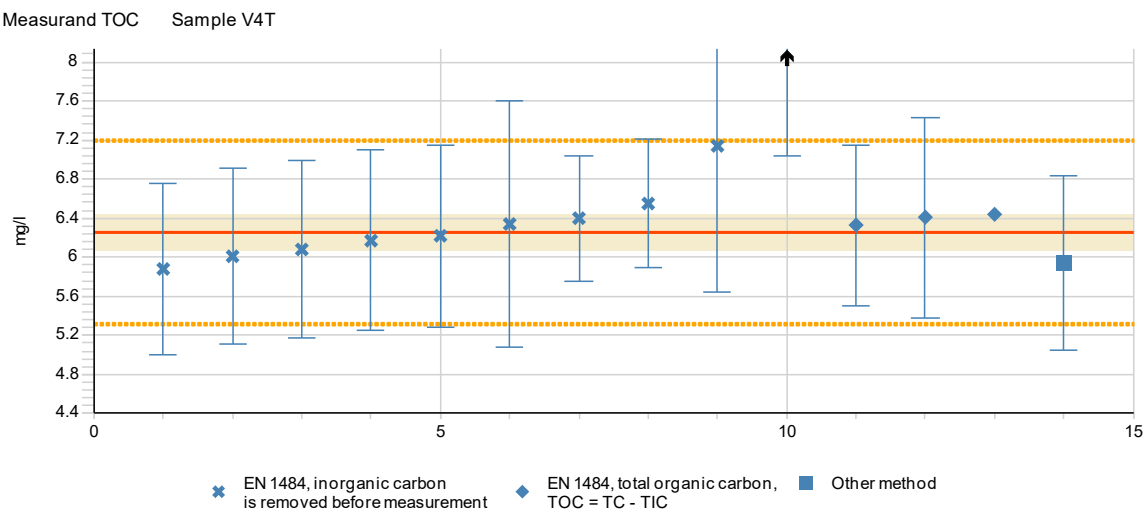
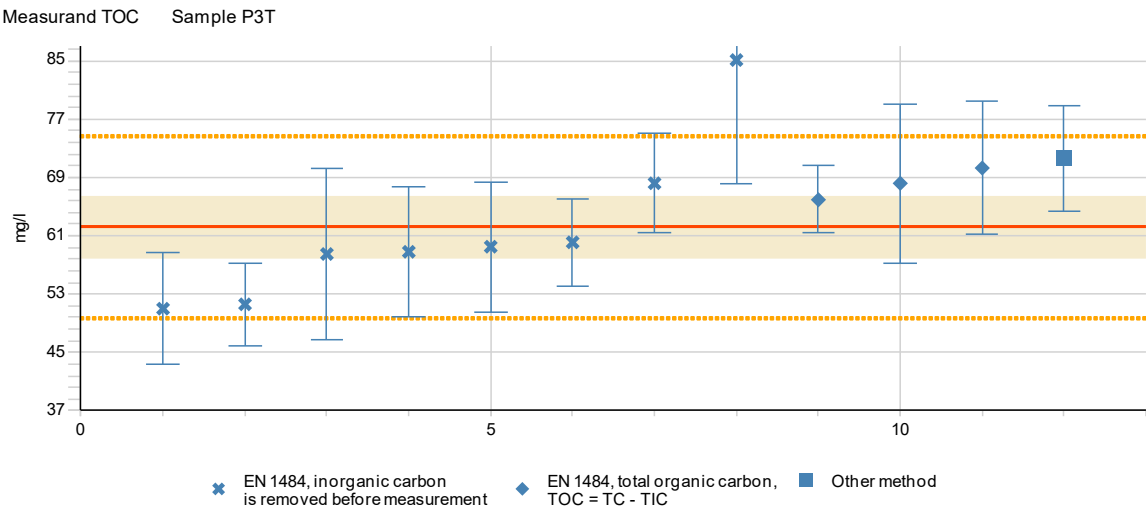
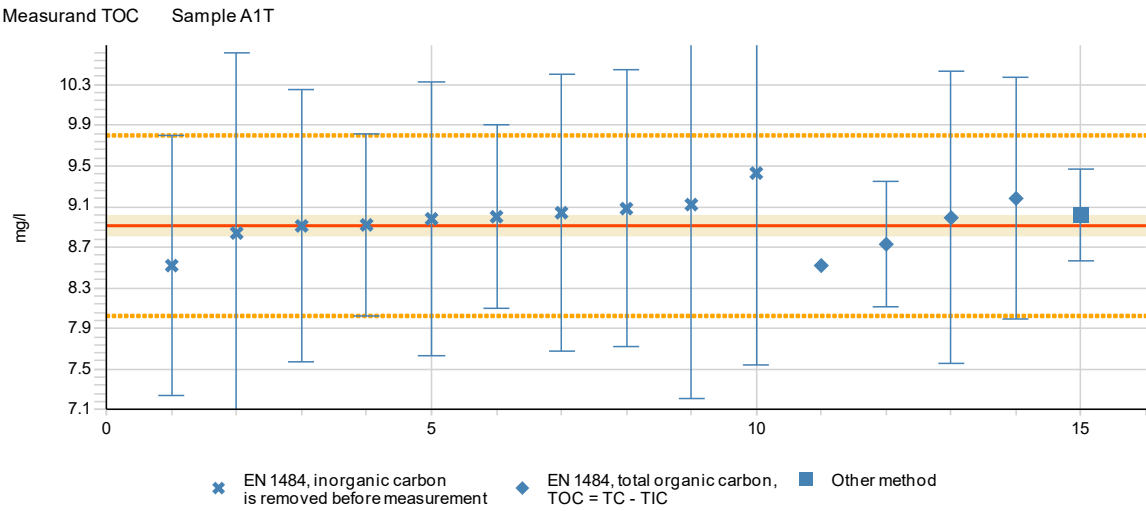


Measurand SS Sample V4K



Measurand SS Sample N2K





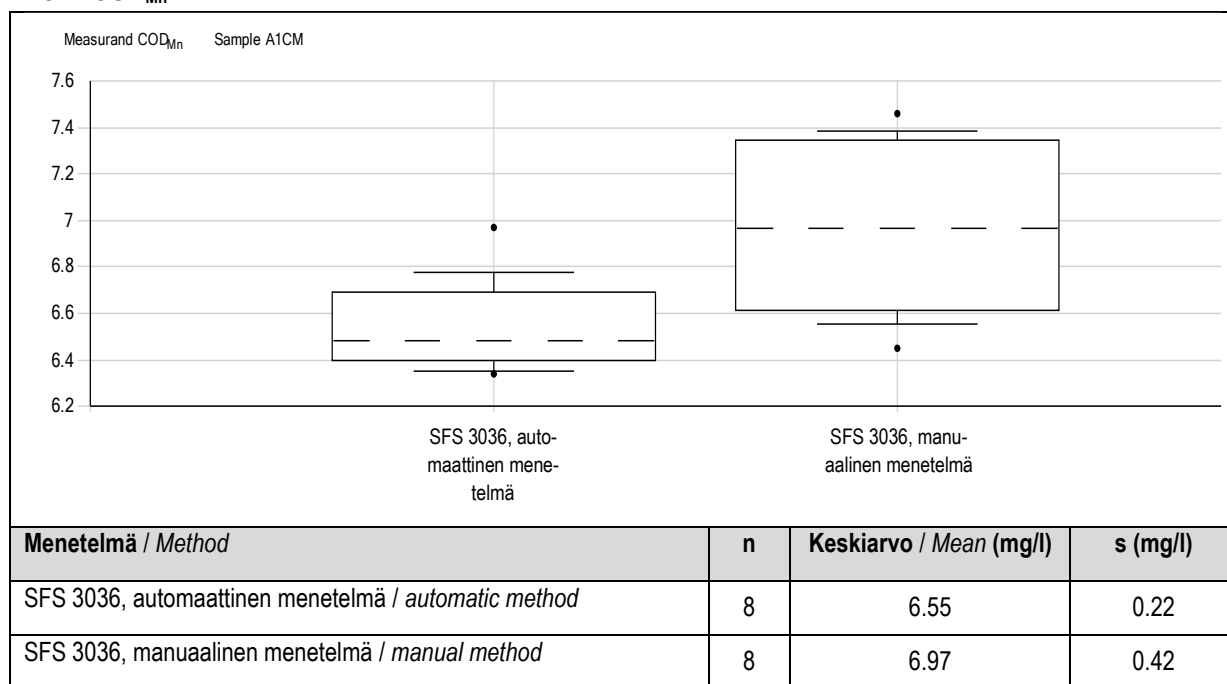
Liite 13. Merkitsevät erot menetelmien välillä

Significant differences in the results reported using different methods

Boxplot kuvaajat: Laatikon ylä- ja alarajat sisältävät 50 % tuloksista. Laatikon katkoviiva on tulosten mediaani. Vertikaaliset viivat laatikon alla ja yllä kuvaavat rajat 80 % tuloksille. Mustat pisteet kuvaavat suurimmat ja pienimmät tulokset 90 % keskiarvotuloksille.

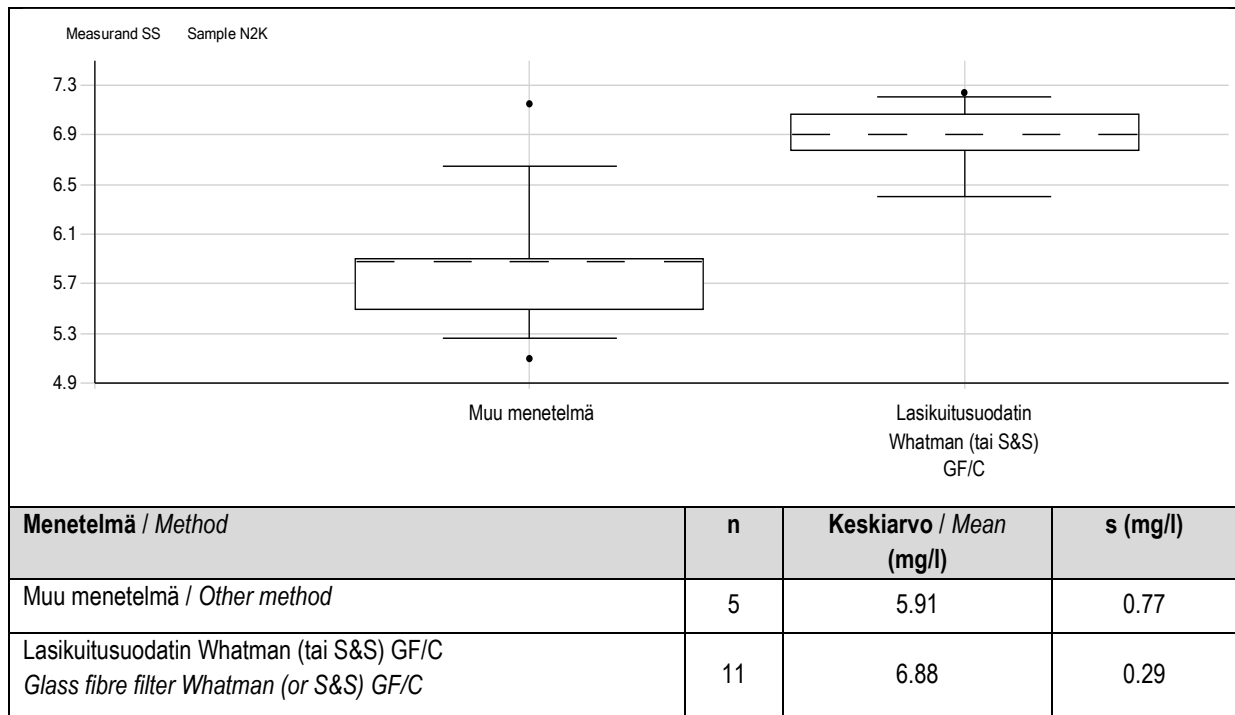
Boxplot figures: In the box the upper and lower limit included 50 % of the results. The dashed vertical line in the middle of the box is the median of the results. The vertical lines above and under the box describe the limits of 80 % of the results. The black dots describe the highest and smallest results within the center 90 % of the results.

A1CM: COD_{Mn}



n = tulosten lukumäärä (number of results); s = keskihajonta (standard deviation)

N2K: SS



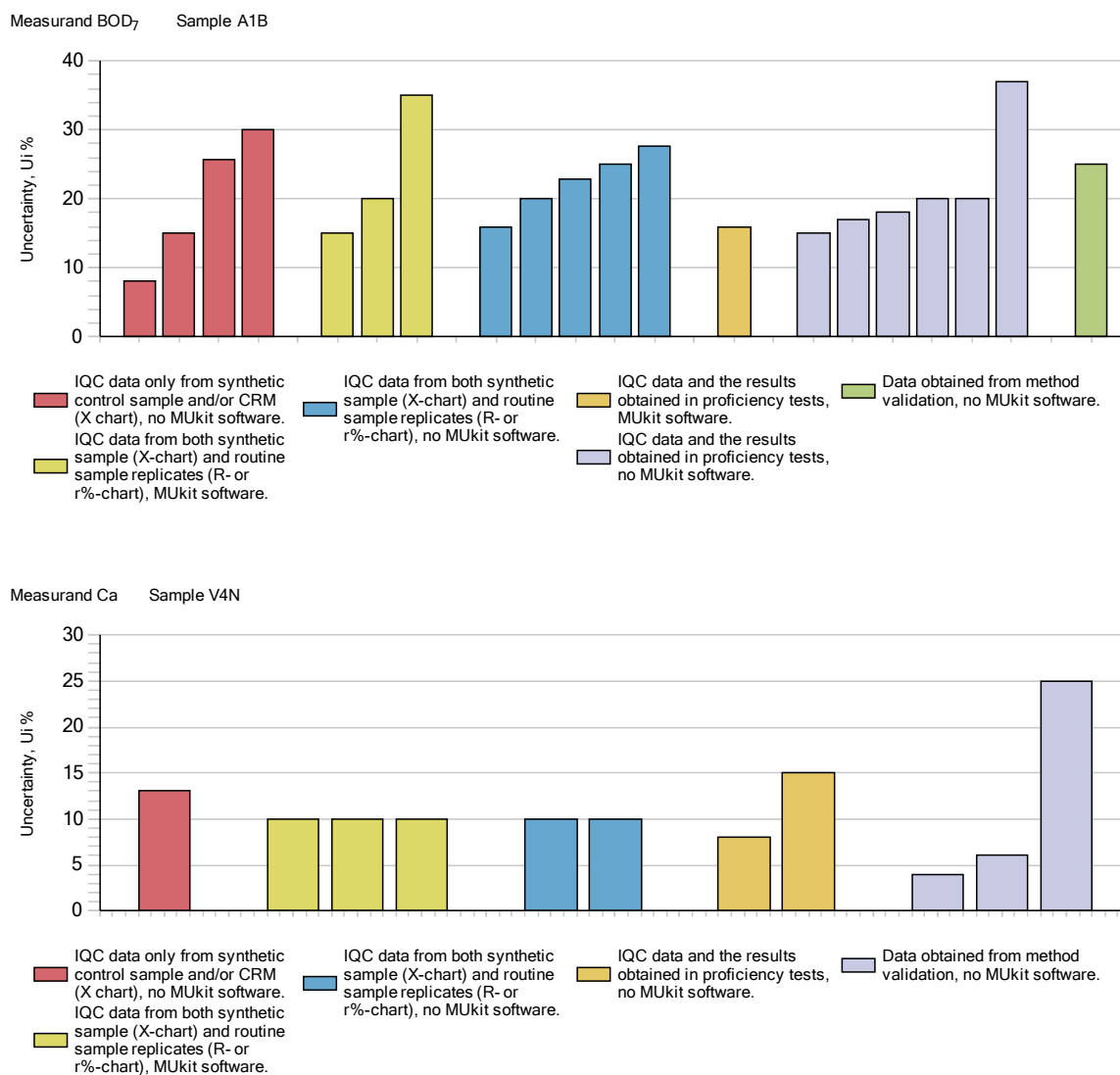
n = tulosten lukumäärä (number of results); s = keskihajonta (standard deviation)

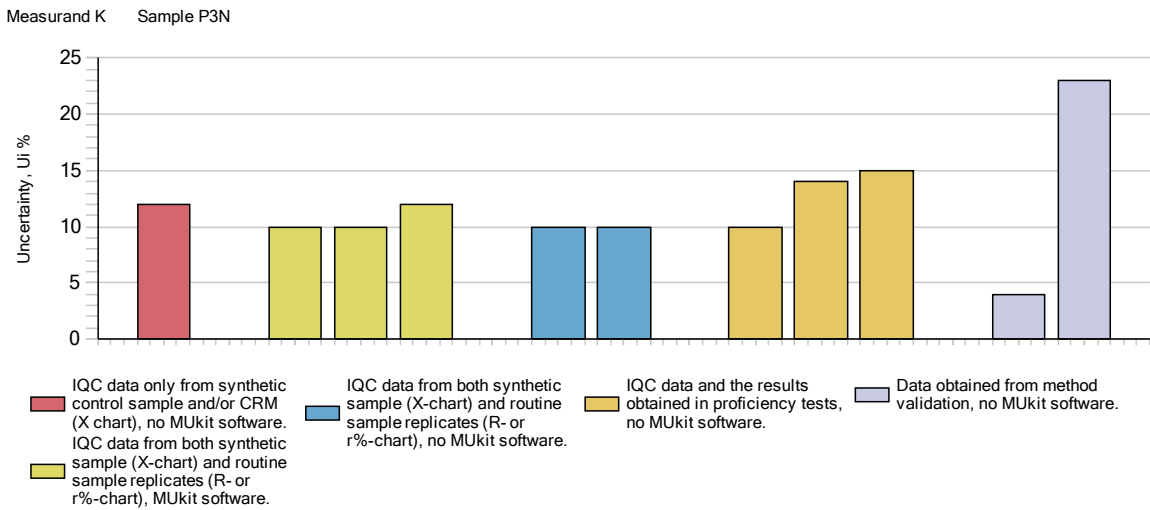
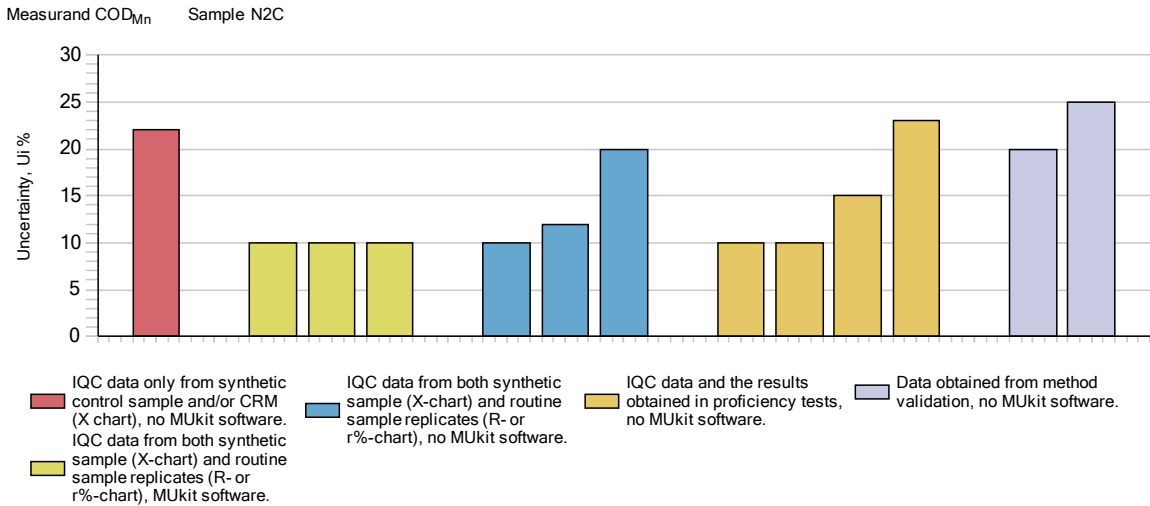
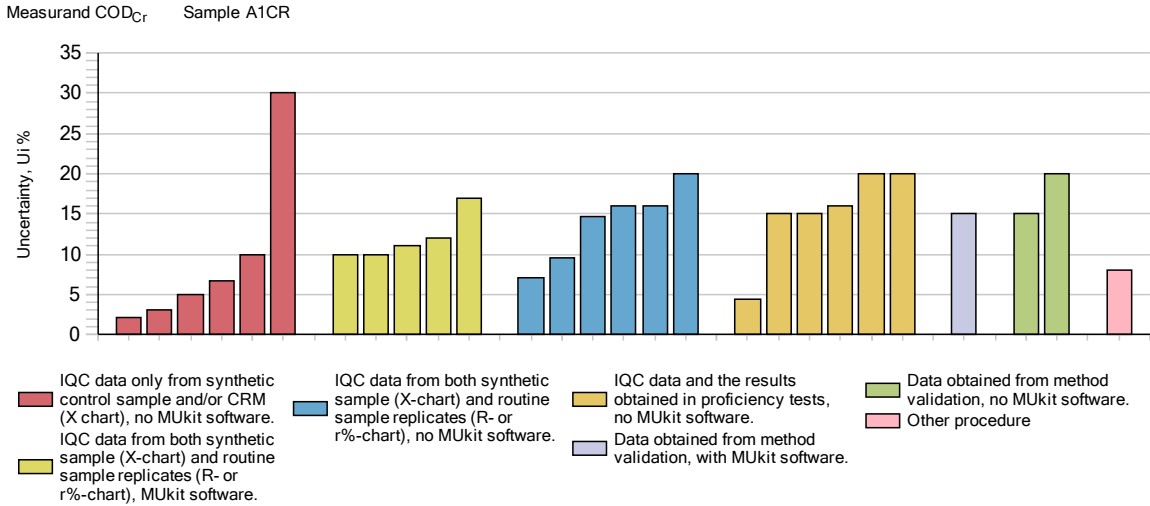
Liite 14. Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista

Examples of measurement uncertainties reported by the participants

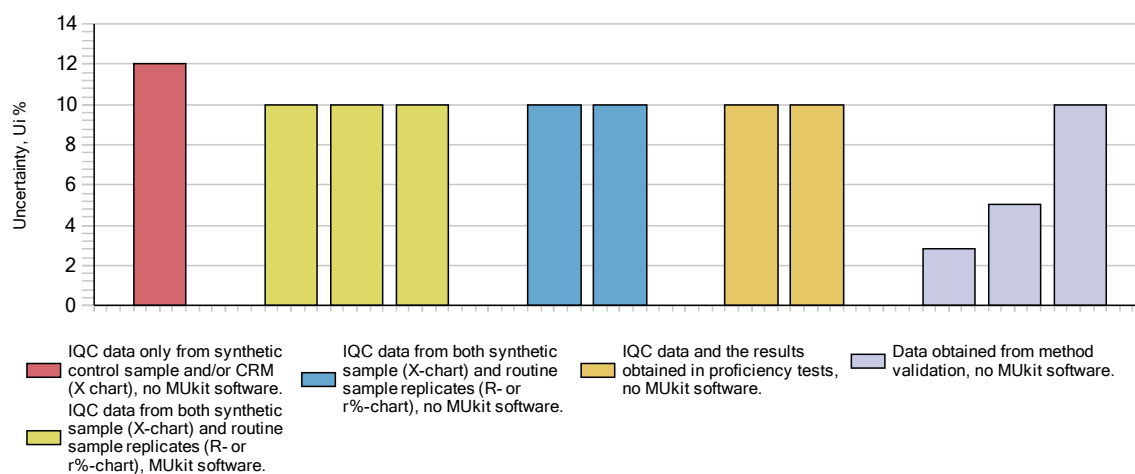
Kuvissa esitetyt laajennetut mittausepävarmuudet 95 % merkitsevyystasolla ($k=2$) on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuudet on määritetty pääosin käyttämällä sisäistä laadunohjausdataa (IQC, *Internal quality control*). Käytetty arviointimenettelyt on kuvaajissa ryhmitelty muun muassa sen mukaan onko käytetty MUKit-mittausepävarmuusohjelmaa [8, 9] tai onko käytetty menetelmävalidoinnin tulostuloksia [9].

In figures, the presented expanded measurement uncertainties are grouped according to the method of estimation at 95 % confidence level ($k=2$). The expanded uncertainties were estimated mainly by using the internal quality control (IQC) data. The used procedures in figures below are grouped according to e.g. using or not using MUKit software for uncertainty estimation [8, 9] or using method validation [9].

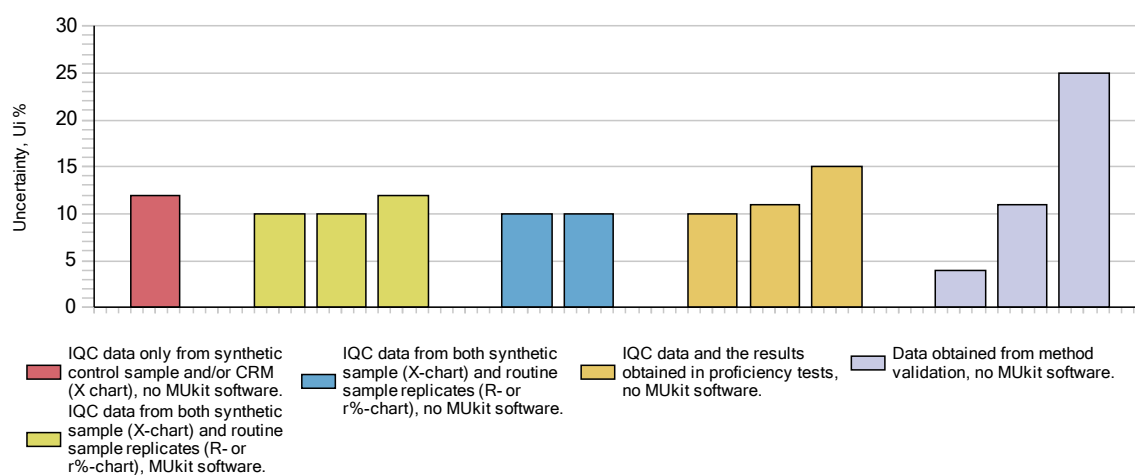




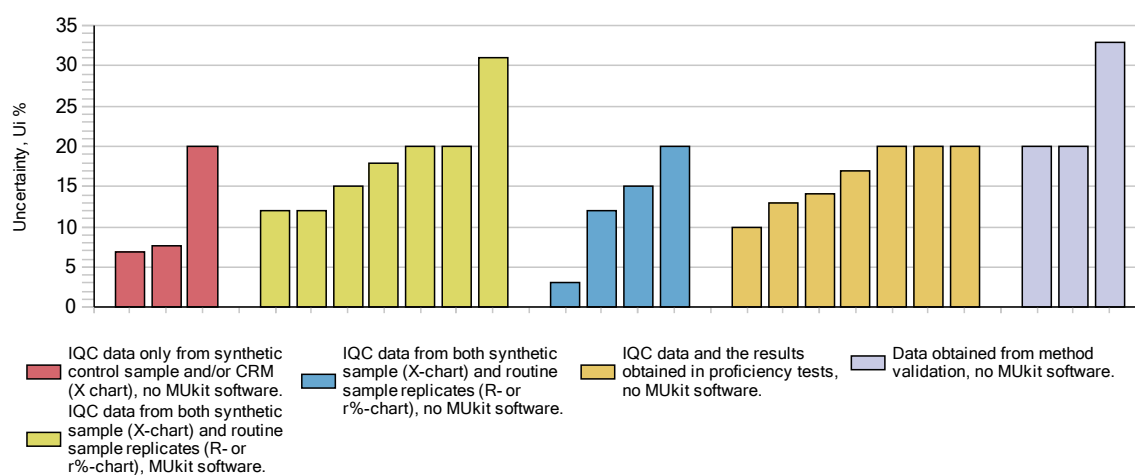
Measurand Mg Sample P3N

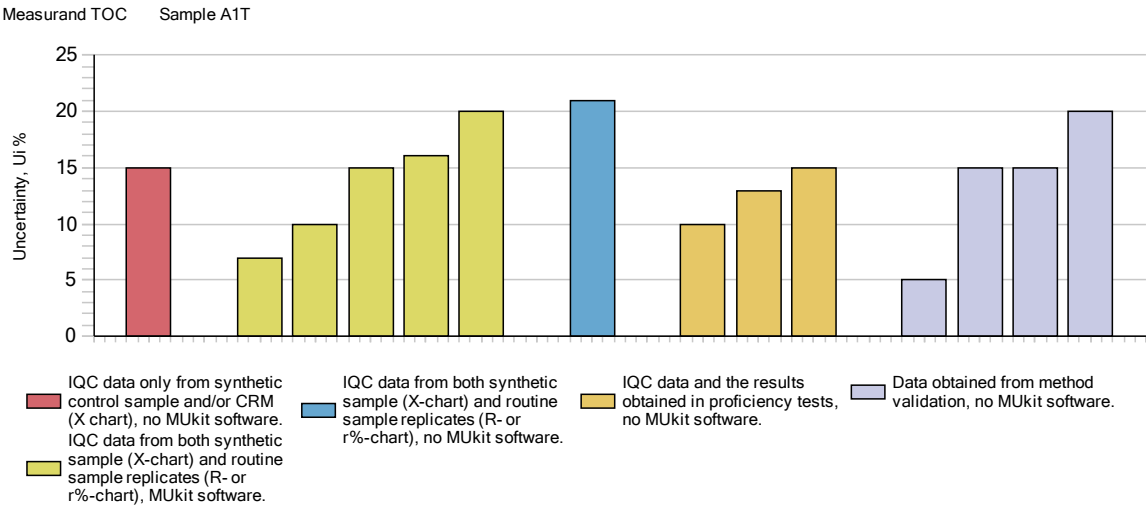
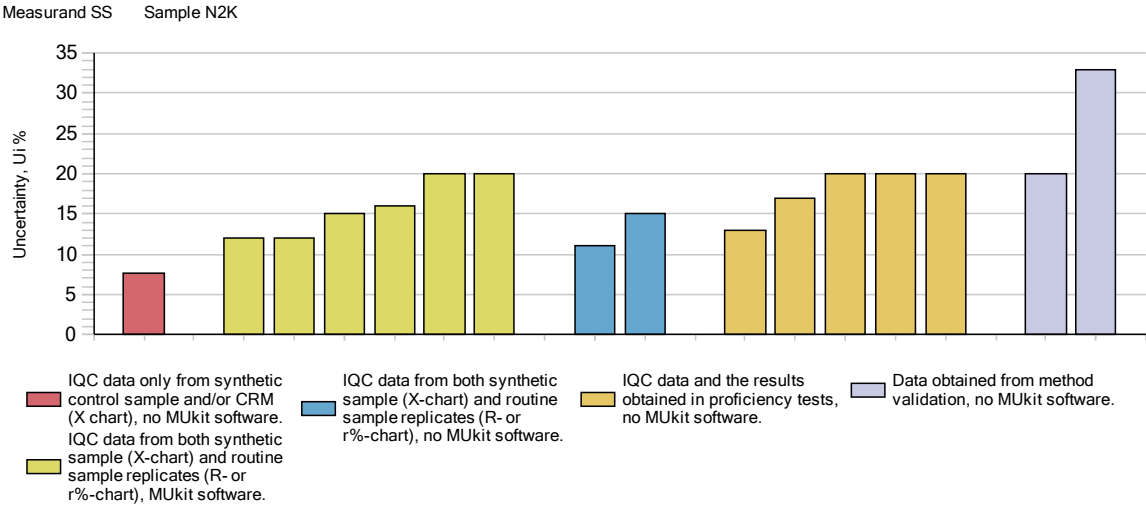


Measurand Na Sample V4N



Measurand SS Sample V4K







ISBN 978-952-11-5419-5 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokoj.)